

Humboldt-Universität zu Berlin

DISSERTATION

**Untersuchung Ceroxid-basierter
Modellkatalysatoren**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Dipl.-Phys. Martin Baron

Dekan: Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Hans-Joachim Freund
 2. Prof. Dr. Helmut Winter
 3. Prof. Dr. Marcus Bäumer

Datum der Einreichung: 19.02.2010

Datum der Promotion: 07.06.2010

Für meine Familie

*... Denken [ist], solange es nicht fertig ist,
ein ganz jämmerlicher Zustand,
ähnlich einer Kolik sämtlicher Gehirnwindungen ...
(Robert Musil, Der Mann ohne Eigenschaften)*

Kurzzusammenfassung

Heterogene Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie [1]. Ceroxid wird für eine Reihe von katalytischen Reaktionen verwendet. Wegen seiner hervorragenden Eignung als Sauerstoffspeicher sind dies vor allem Oxidationsreaktionen [2,3]. Studien zeigen, dass Ceroxid unter anderem als Substrat für Vanadiumoxid und Goldnanopartikel im Vergleich zu anderen Substraten zu einer erhöhten Aktivität führt [4,5]. Diese Systeme wurden zur Untersuchung mittels oberflächenphysikalischer Messmethoden (LEED, STM, PES, IRAS) erfolgreich als Modellkatalysator nachgebildet. Dafür wurde ein zuverlässiges Rezept zur Präparation von $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen auf $\text{Ru}(0001)$ und CeO_x -Nanopartikel auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen auf $\text{Mo}(112)$ entwickelt [6]. Durch PES-, STM- und IRAS-Messungen wurden diese strukturell und elektronisch charakterisiert [6].

In einer vergleichenden Untersuchung konnte festgestellt werden, dass Gold auf den Ceroxidnanopartikeln eine viel stärkere Wechselwirkung mit dem Ceroxidsubstrat zeigt als auf dem Ceroxidfilm. Gold bedeckt die Ceroxidnanopartikel; die teilweise geladene $\text{Au}^{\delta+}$ -Spezies stabilisieren [6].

Durch kombinierte STM, PES und IRAS-Messungen [7], zusammen mit DFT-Rechnungen der Arbeitsgruppe von J. Sauer an der Humboldt-Universität zu Berlin, konnte die Struktur sogenannter Vanadiumoxid – „monolayer“ – Katalysatoren entschlüsselt und die Nuklearität der Vanadiumoxidspezies an der Oberfläche den Streckschwingfrequenzen der Vanadylgruppen zugeordnet werden. Es wurde gezeigt, dass die bei geringer Bedeckung beobachteten Vanadiummonomere aus vanadylterminierten VO_4 -Tetraedern bestehen, die sich je nach Bedeckung und Temperatur vor allem zu Trimeren und Heptameren zusammenschließen. Die Vanadiumatome dieser Vanadiumspezies werden dabei durch den $\text{CeO}_2(111)$ -Film im Oxidationszustand 5+ bei gleichzeitiger Reduktion von Ce-Ionen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche von 4+ auf 3+ in O_2 -Umgebung und unter UHV-Bedingungen stabilisiert. Die monomeren Vanadiumoxidspezies scheinen eine entscheidende Rolle für die erhöhte Reaktivität von Vanadiumoxid/Ceroxid in der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu spielen [8].

Schlagwörter: Modellkatalysator, CeO_2 , Au, VO_x , Nanopartikel

Abstract

Heterogenous catalysis is a key technology in chemical industry [1]. Cerium oxide is used for a number of catalytic reactions. Due to its good oxygen-storage capabilities, it is mostly used in oxidation reactions [2,3]. In comparison to other materials cerium oxide, as a support for gold and vanadium oxide, shows the highest activity [4,5]. These systems were successfully prepared as model catalysts for investigation with surface science techniques (LEED, STM, PES, IRAS). Therefore a reliable recipe was developed for the preparation of $\text{CeO}_2(111)$ thin films on $\text{Ru}(0001)$ and CeO_x nanoparticles on monolayer crystalline silicon oxide films on $\text{Mo}(112)$ [6]. These substrates were characterized using PES, STM, and IRAS measurements [6].

In a comparative study, gold deposited on cerium oxide nanoparticles was shown to exhibit a much stronger interaction than on cerium oxide thin films. On cerium oxide nanoparticles, the gold preferentially binds to the nanoparticle surfaces and stabilizes partially-charged $\text{Au}^{\delta+}$ -species [6].

By means of combined STM, PES und IRAS measurements [7], together with DFT calculations by the research group of J. Sauer from the Humboldt-Universität zu Berlin, the atomic structure of the so-called vanadium oxide – “monolayer” – catalyst has been resolved. A direct relationship between the nuclearity of vanadium oxide species on the surface and the vanadyl frequency was then established. It was shown, that the vanadium oxide monomers (observed at low coverages) consist of vanadyl-terminated VO_4 tetrahedra. The monomers were observed to agglomerate mostly to trimers and heptamers by coverage or temperature increase. The vanadium atoms in these species are stabilized in the oxidation state 5+ by the simultaneous reduction of cerium ions in the cerium oxide substrate from the oxidation state +4 to +3, both in oxygen atmosphere and under UHV conditions. The vanadium oxide monomers probably play a crucial role in the enhanced reactivity observed for ceria-supported vanadium oxide in oxidative dehydrogenation (ODH) reactions [8].

Keywords: model catalysts, CeO_2 , Au, VO_x , nanoparticle

Inhaltsverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Kurzzusammenfassung | 3 |
| 1 Einleitung..... | 7 |
| 2 Experimentieranordnung und Messmethoden | 11 |
| 2.1 Messaufbau | 11 |
| 2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED | 13 |
| 2.3 Photoelektronenspektroskopie - PES..... | 16 |
| 2.4 Infrarot Absorptionsspektroskopie - IRAS | 24 |
| 2.5 Rastertunnelmikroskopie - STM..... | 29 |
| 3 CeO₂(111)-Film / Ru(0001) | 37 |
| 3.1 Einleitung..... | 37 |
| 3.2 Präparation..... | 40 |
| 3.3 Die Struktur der CeO ₂ (111)-Oberfläche | 41 |
| 3.4 XP-Spektren von CeO ₂ (111)-Film / Ru(0001) | 46 |
| 3.5 Theoretische Erklärung der Ce 4s- und 5s-Spektren | 50 |
| 3.6 CO-IRAS | 52 |
| 4 Unterlage für Ceroxidnanopartikel: Siliziumoxidfilme | 56 |
| 4.1 Überblick | 56 |
| 4.2 Der kristalline Siliziumoxidfilm / Mo(112)..... | 56 |
| 4.3 Au vs. Pd auf Siliziumoxidfilmen | 59 |
| 5 Ceroxidnanopartikel auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen | 64 |
| 5.1 Allgemeine Präparation | 64 |
| 5.2 O ₂ -Methode („physical vapor-deposition“PVD) | 64 |
| 5.3 „water-assited-deposition“- (WAD)-Methode..... | 70 |
| 5.4 IRAS | 73 |
| 6 Au auf verschiedenen Ceroxidsubstraten..... | 76 |
| 6.1 STM | 78 |
| 6.2 XPS | 80 |
| 6.3 IRAS | 86 |
| 6.4 Zusammenfassung | 90 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7 Vanadiumoxid / Ceroxid(111)film / Ru(0001) | 91 |
| 7.1 Einleitung | 91 |
| 7.2 STM, IRAS und XPS von Vanadiumoxid auf CeO ₂ (111) | 92 |
| 7.3 Zusammenhang mit DFT-Berechnungen | 97 |
| 7.4 TPD-Messungen vs. IRA-Spektren | 100 |
| 7.5 Zusammenfassung | 102 |
| 8 Zusammenfassung | 103 |
| Anhang | 105 |
| Literaturverzeichnis..... | 111 |
| Danksagung..... | 131 |
| Eidesstattliche Erklärung | 133 |

1 Einleitung

Über 80 % aller Chemierzeugnisse werden mithilfe katalytischer Prozesse hergestellt [1]. Die Optimierung dieser Prozesse kann helfen, Energie und Rohstoffe zu sparen sowie Umweltverschmutzung zu reduzieren. Katalysatoren können durch Senkung von Reaktionsbarrieren die Reaktionsrate erhöhen und so den Energieverbrauch verringern oder durch höhere Selektivität die Produktion von unerwünschten Nebenprodukten reduzieren, die nicht nur unbrauchbar, sondern mitunter schädlich für die Umwelt oder die Gesundheit sind.

Katalyse ist zudem eine Schlüsseltechnologie in der Emissionskontrolle [9] und wird beispielsweise für Fahrzeugkatalysatoren zur Reduktion der Emission giftiger Gase, die in Verbrennungsmotoren erzeugt werden, verwendet. Neben Platin, Palladium und Rhodium übernimmt Ceroxid in dem für Benzinmotoren üblichen 3-Wege-Katalysator wichtige Aufgaben: Als Komponente des „washcoat“ soll es die Dispersion von geträgerten Metallpartikeln positiv beeinflussen und dient vor allem als Sauerstoffspeicher [2,3,9]. Durch die Eigenschaft, unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen zwischen den Oxidationszustand 4+ und 3+ zu wechseln, eignet es sich ideal für diese Aufgabe [2,3]. Ceroxid lässt sich auch zum Entfernen von Ruß aus Dieselabgasen, zum Entfernen von organischen Verbindungen aus Abwässer, als Hilfsmittel zur katalytischen Verbrennung sowie in Redox- und elektrochemischen Reaktionen einsetzen [2,3].

Als Supportmaterial für Vanadiumoxid führt Ceroxid laut I.E. Wachs zur höchsten Aktivität bezüglich der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd [4]. Vanadiumoxid wird auch für andere Reaktionen als Katalysator verwendet und ist damit eines der wichtigsten Metalloxide für die industrielle Katalyse [10]. Es wird unter anderem als Katalysator für die Produktion von Schwefelsäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und zur Reduktion von NO_x genutzt [10].

Hinsichtlich selektiver Oxidationsreaktionen zeigen geträgerte Vanadiumoxiddkatalysatoren hohe Aktivität [4,10,11,12,13,14,15]. Da Vanadium die Oxidationszustände 2+, 3+, 4+ und 5+ einnehmen kann, bildet geträgertes Vanadiumoxid vielfältige Strukturen aus, die vor allem mit Raman, UV-VIS-Spektroskopie [10,16,17,18,19,20,21,22] sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie [23,24] charakterisiert wurden. Die Messungen führten zur Annahme, dass Vanadiumoxiddkatalysatoren aus isolierten und polymeren Strukturen aufgebaut sind, die den Oxidträger einlagig benetzen (sog. „monolayer catalysts“). Um die

Oberflächenchemie von Vanadiumoxid zu untersuchen, wurden verschiedene Modellsysteme wie beispielsweise Vanadiumoxideinkristalle [25], dünne Filme [26] sowie auf planen Metalloxidträgern aufgebrachte Vanadiumoxidcluster [27,28,29,30,31,32] experimentell mit oberflächenphysikalischen Methoden oder mittels Computerberechnungen [33,34,35,36,37,38] untersucht. Die atomare Struktur konnte jedoch nicht entschlüsselt werden.

Im Rahmen dieser Dissertation ist es gelungen, Vanadiumoxid wohldefiniert in geringen Mengen auf dünnen Ceroxidfilmen zu deponieren, sodass erstmals Monomere, Oligomere bis hin zu Inseln im STM beobachtet und durch IRAS- und PES-Messungen charakterisiert werden konnten [7]. Die gefundene Relation zwischen der Struktur bzw. Morphologie und den vibronischen Eigenschaften von Vanadiumoxid/Ceroxid-Hybridssystemen ermöglicht eine detailliertere Interpretation von Vibrationsspektren an komplexen Systemen, auf denen sich eine Strukturanalyse äußerst schwierig gestaltet. In einer Studie zur Reaktivität dieses Systems von A. Uhl und H.L. Abbott konnten die gefundenen Strukturen in direkten Zusammenhang mit einem neuen Reaktionspfad für die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd gebracht werden [8]. Theoretische DFT-Rechnungen der Arbeitsgruppe von J. Sauer unterstützen diese Ergebnisse [7] (siehe Kapitel 7).

Massives Gold ist ein Edelmetall und zeigt kaum katalytische Aktivität. Als Nanopartikel auf Oxiden zeigt es hingegen eine hohe Aktivität für eine Reihe von katalytischen Prozessen [39,40,41]. Es kann unter anderem für die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen [39,40,42], die selektive Oxidation von Propen zu Propenoxid [43] sowie für Wasser-Gas-Verschiebungsreaktionen („water-gas-shift“- WGS) Reaktionen [44,45,46,47] eingesetzt werden.

Trotz zahlreicher Studien, die speziell die Grundlagen der Aktivität von Gold untersuchen, sind die physikalischen Ursachen, der genaue Reaktionspfad sowie die aktiven Plätze weiterhin unklar und Objekt anhaltender Diskussionen [48,49,50,51,52,53,54].

Bezüglich Oxidation von CO zeigt Gold auf reduzierbaren Oxiden (z. B. CeO_2 oder TiO_2) die höchste Aktivität. Ist Ceroxid als Nanopartikel vorhanden, erhöht sich die Aktivität des Au/Ceroxid-Katalysators um zwei Größenordnungen [5].

Um diesen Unterschied näher zu untersuchen, wurde Gold auf Ceroxid als Film und im Vergleich dazu auf Ceroxid als Nanopartikel präpariert. Diese beiden Systeme zeigen interessante Unterschiede in geometrischer und elektronischer Struktur sowie in den Adsorp-

tionseigenschaften von Kohlenmonoxid, das hier als Sonde verwendet wurde [6] (siehe Kapitel 6).

Die für diese Untersuchungen verwendeten Proben sind sogenannte Modellkatalysatoren. Hierbei wird versucht, die komplizierten Systeme der Industriekatalysatoren stark zu vereinfachen, um mit Methoden der Oberflächenphysik ein grundlegendes Verständnis für deren räumliche und elektronische Struktur zu erlangen sowie elementare Schritte für katalytische Reaktionen nachzuvollziehen [55,56,57,58] .

Ein Modellkatalysator soll komplex genug aufgebaut sein, um industriell verwendete Katalysatoren abzubilden und gleichzeitig einfach genug, um zuverlässige klare Aussagen treffen zu können. Um sich den experimentellen Möglichkeiten der Oberflächenphysik nicht zu verschließen, ist es von Vorteil, wenn die dafür verwendeten Substrate elektrisch leitfähig und möglichst kristallin sind. Um dies zu gewährleisten, werden in der Regel leitende Einkristalle als Substrat verwendet. Auf die Oberfläche einer bestimmten Netzebene dieses Kristalls kann ein dünner Oxidfilm aufgebracht werden. Dieser soll die Eigenschaften der in der Industrie häufig als Substrat verwendeten pulverförmigen Oxide nachstellen. Ob ein wenige Lagen dicker Oxidfilm dies zu erreichen vermag, muss jeweils geprüft werden. Einige Systeme modellieren schon nach wenigen atomaren Lagen die Eigenschaften massiver Oxide [59] , während andere ganz neue Eigenschaften aufweisen, und damit die Möglichkeit bieten, durch Änderung der Schichtdicke, der Defektdichte oder durch Dotierungen, neue Materialien zu designen [60,61] . Auf diese aktiven oder inerten Oxidfilme können dann wiederum katalytisch aktive Metall- oder Metalloxidcluster aufgetragen werden. Der Unterschied in der Komplexität zwischen Modellkatalysatoren und den industriell verwendeten Katalysatoren wird als „material gap“ bezeichnet [56,62] . Durch steigende Komplexität der Modellkatalysatoren wird diese Diskrepanz im Laufe des wissenschaftlichen Fortschritts kleiner.

Da unter normalem Luftdruck bei Raumtemperatur ständig ein reger Austausch zwischen der zu untersuchenden Oberfläche und der Umgebung stattfindet, und viele experimentelle Messmethoden der Oberflächenphysik ultrahohes Vakuum (UHV - ca. 10^{-10} mbar bzw. 10^{-8} Pa) benötigen, werden die Experimente in einer UHV-Kammer durchgeführt, an der verschiedenste Messapparaturen angebaut sein können (siehe Kapitel 2). Für manche Experimente ist es außerdem von Vorteil die Probe zu kühlen, sodass die Laborbedingungen sich stark von den Bedingungen in einem Reaktor unterscheiden. Dieser Unterschied wird oft als „pressure gap“ bezeichnet [56,62] . Trotz des beachtlichen „pressure -“ und

„material gaps“ in Experimenten an Modellkatalysatoren können Erkenntnisse gewonnen werden, die, da sie zum grundlegenden Verständnis von Katalysatoren beitragen, auch für komplexere Systeme von Bedeutung sind [55,56,57,58] .

Es gibt bereits Ansätze den „pressure -“ und „material gap“ zu verringern: Es werden Modellkatalysatoren in Hochdruckzellen präpariert oder deren Aktivität in Reaktoren überprüft; eine andere Möglichkeit ist es, Experimentieranordnungen zu modifizieren, um unter höheren Drücken oder in Flüssigkeiten, Messungen durchführen zu können [63,64] . In den hier vorgestellten Experimenten sind Modellkatalysatoren unter UHV-Bedingungen untersucht worden.

Das Wachsen kristalliner Oxidfilme auf metallischen Einkristallen bedarf je nach System einer mühevollen Präparation. Für CeO_2 war es für lange Zeit problematisch, geschlossene Filme mit großen Terrassen reproduzierbar herzustellen [65,66,67,68,69,70] . Im Verlauf der Dissertation konnte durch die Kombination und Verbesserung vorhandener Präparationsanleitungen [67,71,72] eine Methode entwickelt werden, mit der es möglich ist, leicht reproduzierbar geschlossene und glatte $\text{CeO}_2(111)$ -Filme auf $\text{Ru}(0001)$ herzustellen (siehe Kapitel 3.2). Für den Vergleich zwischen Gold auf Ceroxidfilm und -nanopartikel wurde Ceroxid auch als Partikel mit einem Durchmesser weniger Nanometer präpariert. Der einlagige kristalline Siliziumoxidfilm auf $\text{Mo}(112)$ [73,74] hat sich als eine geeignete Unterlage für diese Nanopartikel herausgestellt (siehe Kapitel 3.6).

2 Experimentieranordnung und Messmethoden

2.1 Messaufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden hauptsächlich mithilfe einer UHV-Anlage untersucht, mit der Probenpräparation und XPS-, UPS-, IRAS-, LEED- sowie STM-Messungen möglich sind. An einer Probe können in einer solchen Anlage ohne Vakuumunterbrechung komplementäre Messmethoden angewendet werden, die umfassende Vorstellungen über räumliche und elektronische Strukturen und Abläufe an der Oberfläche erlauben.

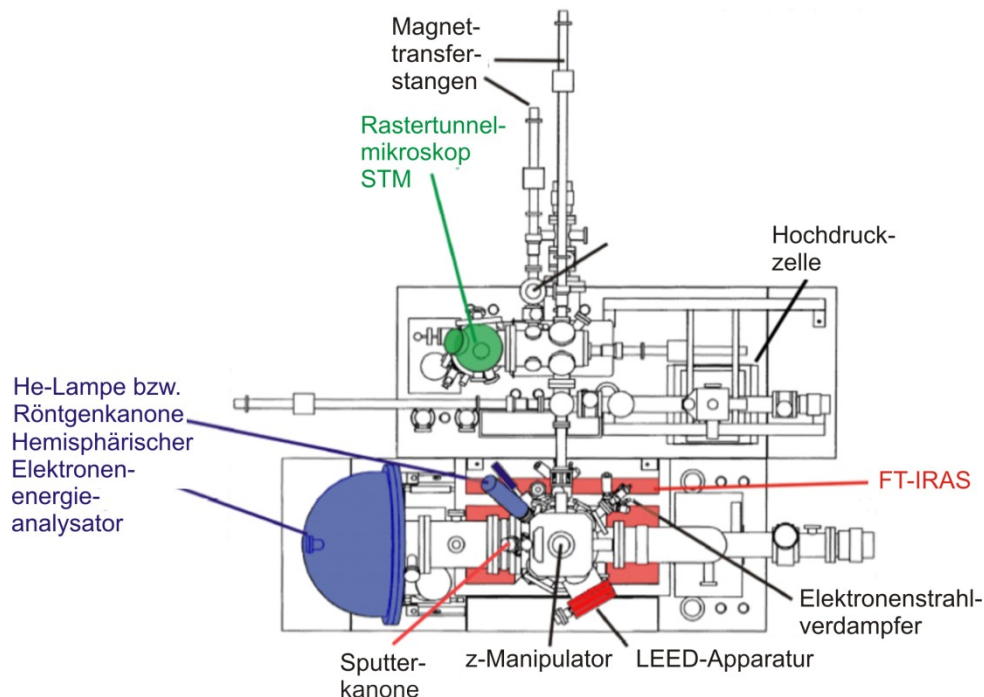


Abbildung 1: Skizze der Experimentieranordnung „MEGA-Maschine“; entspricht grob dem aktuellen Aufbau. Adaptiert aus [75]

Die UHV-Anlage (Omicron-Design) besteht im Wesentlichen aus zwei einzelnen, durch Drehschieber getrennte Kammern (Hauptkammer und STM-Kammer), die unabhängig voneinander betrieben werden können. Jede Kammer ist dazu mit einer Turbomolekular-, einer Ionenzerstäuber- und einer Titansuplimationspumpe ausgestattet. Der Proben-transport zwischen den Kammern erfolgt über ein System aus Transferstangen und Greifarmen. Die Hauptkammer ist mit einem um die z-Achse rotierbaren z-Manipulator (Vacuum Generators, Omnimax) ausgestattet. Der Manipulator erlaubt die genaue Positionierung für die Probenpräparation sowie für die einzelnen Messanordnungen (XPS, UPS, LEED und IRAS). Die Probe (Mo(112) bzw. Ru(0001) Einkristall) befindet sich auf einem

Molybdänplättchen, das durch die Transferstangen und Greifarme in die jeweiligen Taschen des Probenhalters am z-Manipulator (Hauptkammer) oder im STM (STM-Kammer) gebracht werden kann. Je nach Tasche werden dort Kontakte zu eventuell installierten Thermoelementen hergestellt. Die Probe kann in den beiden Taschen des z-Manipulators durch eine Elektronenstoßheizung auf über 2000 K erhitzt bzw. durch einen mit flüssigem Stickstoff betriebenen Durchflussskryostaten auf unter 100 K abgekühlt werden. Die Proben temperatur kann mit einem eventuell installierten Thermoelement und bei Temperaturen über 900 K mit einem Pyrometer gemessen werden.

Für die Probenpräparation ist die Hauptkammer mit einer Sputterkanone (Omicron), zwei Einfach-, sowie einem Dreifach-Elektronenstrahlverdampfer (Omicron) ausgestattet. Mit diesen wurde Silizium, Cer (99,9 %, Goodfellow), Gold (99,9 %, Goodfellow), Vanadium (99,8 %, Goodfellow) und Palladium (99,99 %, Goodfellow) verdampft.

Für XPS ist eine Röntgenquelle (Fisons bzw. Specs) mit Aluminium- bzw. Magnesiumanode und für UPS eine Heliumlampe (Focus) installiert. Die kinetische Energie der in beiden Methoden emittierten Elektronen wird mit einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator (Scienta) gemessen. Die Detektion erfolgt über eine Multikanalplatte vor einem Fluoreszenzschirm, der durch eine CCD-Kamera beobachtet wird.

Für LEED Messungen kann eine LEED-Optik (Omicron) in Richtung der Probe gefahren werden.

Im untersten Teil der Kammer befindet sich eine Infrarotmesszelle, die mit KBr-Fenstern ausgestattet ist. Um diese Fenster ist ein FT-Infrarotspektrometer (Bruker) aufgebaut, in dem mit einem „glowbar“ Infrarotstrahlung erzeugt wird. p-polarisiertes Licht wird in Reflexionsgeometrie (84° zu Oberflächennormalen) über die Probe geführt und mit einem MCT(Mercury Cadmium und Telluride)-Detektor ($\nu_{\min} = 600 \text{ cm}^{-1}$) erfasst.

Die Kammer ist mit einem Gaseinlasssystem ausgestattet, mit dem für die Messungen u. a. O_2 , CO , D_2O und Methanol dosiert wurden.

Die STM-Kammer ist mit einem VT-STM (Omicron) ausgestattet, dass bei Raumtemperatur betrieben wird. Für STM-Messungen kann die gesamte Kammer über eine aktive Dämpfung von Vibrationen der Grundplatte entkoppelt werden. In dieser Kammer befinden sich außerdem zwei Probenkarusselle, in dem zusätzliche Proben und Tunnelspitzen gelagert werden können. Über eine Schleuse können Proben und Spitzen ohne Belüften der Kammer hinein und/oder hinaus befördert werden. Außerdem verfügt die STM-Kammer über eine Hochdruckzelle. Eine detailliertere Beschreibung der Anlage findet sich in [75] .

Für Photoelektronenspektroskopiemessungen mit Synchrotronstrahlung wurden Experimente am Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) am Strahlengang UE52-PGM durchgeführt. An diesem Strahlengang werden Elektronen durch aneinandergereihte Magnete alternierender Polung (Undulator) auf eine oszillierende Bahn gezwungen. Durch die Ablenkung der Elektronen wird elektromagnetische Strahlung tangential zu dieser abgegeben. Der Undulator erzeugt elektromagnetische Strahlung hoher Brillanz mit einem diskreten Linienspektrum.

Mithilfe eines Monochromators kann in Abhängigkeit von den Einstellungen des Undulators die Energie der Strahlung von 90 – 2000 eV abgestimmt und durch zylindrische und sphärische Spiegel auf einen kleinen Punkt (\varnothing 0,3 - 0,4 mm) fokussiert werden. Bei hohen Photonenenergien (über \sim 1000 eV) sinkt die Intensität der Strahlungsquelle, sodass für diese Energien eine ausreichende Statistik nur durch lange Messzeiten bzw. durch die Öffnung von Blenden erzielt werden kann, die die örtliche und spektrale Auflösung verringern.

Die UHV-Apparatur am Strahlengang UE52-PGM verfügt über eine Präparations- und Analysekommer. Erstere ist mit einer Sputterkanone, mehreren Elektronenstrahlverdampfern und einem Gasdosiersystem ausgestattet. Für die Kontrolle der präparierten Systeme ist außerdem eine LEED-Apparatur installiert. Mit einem z-Manipulator kann der Probenhalter in die Analysekommer transferiert werden. Hier können Photoelektronen auf zweierlei Wegen angeregt werden: zum einen durch Synchrotronstrahlung und zum anderen durch eine klassische Röntgenquelle mit einer Aluminium- bzw. Magnesiumanode.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED

Die Messmethode LEED (Low Energy Electron Diffraction) nutzt die Beugung niederenergetischer Elektronen zur Bestimmung der Oberflächenstruktur.

Davisson und Germer (1927) bestätigten durch die Beugung niederenergetischer Elektronen an Nickelkristallen die Hypothese über Materiewellen von de Broglie (1924). Ihre Beobachtung eines Beugungsmusters entsprach der Beugungstheorie von Laue und Bragg (1912) für Röntgenstrahlen.

Die Wellenlänge einer Materiewelle ist laut de Broglie gegeben durch:

$$\lambda = h/(mv).$$

Für Elektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} ergibt sich:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}.$$

Langsame Elektronen (10-500 eV) haben eine de Broglie-Wellenlänge λ von $\sim 0,4 \text{ nm} - 0,05 \text{ nm}$. Diese Länge liegt in der Größenordnung atomarer Abstände. Daher können niederenergetische Elektronen an Oberflächenatomen gebeugt werden. Die Oberflächensensitivität der Methode liegt in der geringen mittleren freien Weglänge von ca. 0,5 nm bis maximal 2 nm in Festkörpern für Elektronen dieser Energie begründet (siehe Abbildung 2). Unter atmosphärischem Druck ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen auf 68 nm begrenzt, u. a. daher werden LEED-Messungen unter UHV-Bedingungen durchgeführt.

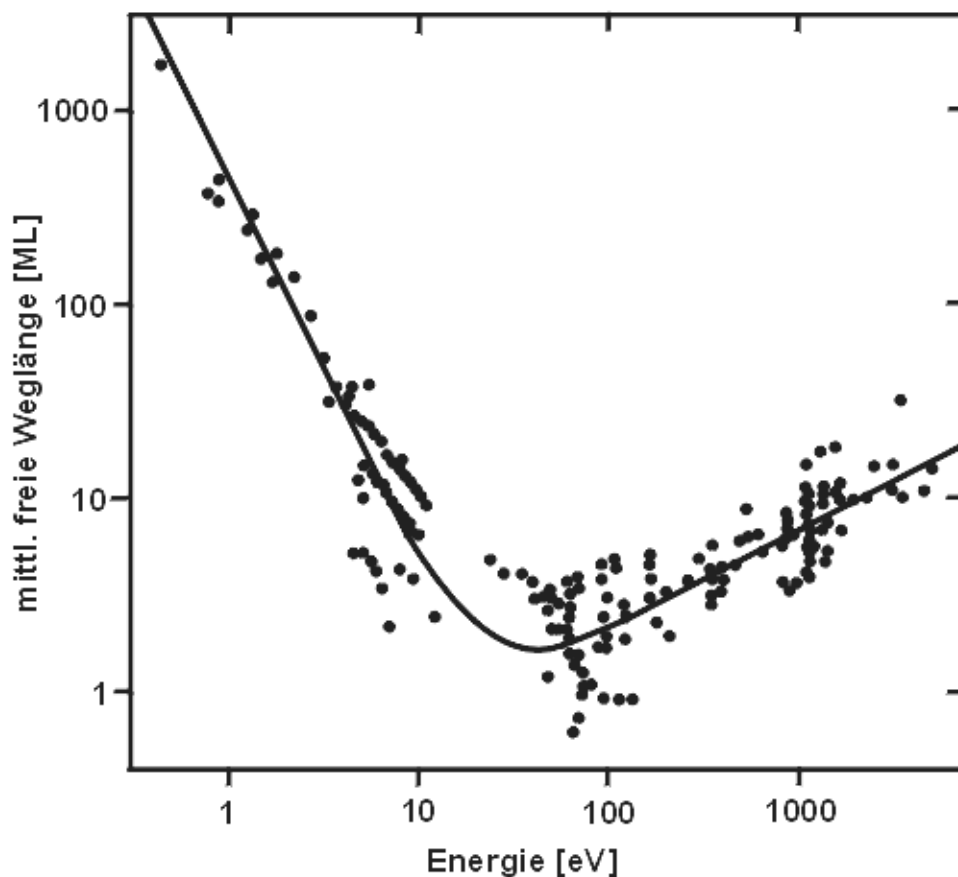


Abbildung 2: mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper verschiedener Elemente in Monolagen, aus [76]

Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau einer LEED-Apparatur und die Entstehung des Beugungsbildes anhand einer Ewald-Konstruktion. Niederenergetische Elektronen werden meist senkrecht auf eine geerdete Probe geschossen. Dort werden sie an den regelmäßigen Strukturen der Oberflächenatome gebeugt. Die gebeugten Elektronen durchlaufen die LEED-Optik (ein System aus konzentrisch angeordneten Gittern unterschiedlicher Spannung) und werden von dieser auf den Schirm nachbeschleunigt. In Richtungen

konstruktiver Interferenz treten an dem ebenfalls konzentrisch um die Probe angeordneten fluoreszierenden Schirm Beugungsreflexe auf.

Die Entstehung der Beugungsreflexe lässt sich als Streuung an einem periodischen Potenzial der Festkörperoberfläche verstehen. Aufgrund der Oberflächensensitivität der Methode kann in erster Näherung die dritte Dimension vernachlässigt werden. Dem zweidimensionalen Gitter mit den Basisvektoren \vec{a} und \vec{b} kann ein reziprokes Gitter aus regelmäßig angeordneten, unendlich langen Stäben mit den reziproken Basisvektoren \vec{a}^* und \vec{b}^* zugeordnet werden.

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{n})}, \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{n}}{\vec{b} \cdot (\vec{a} \times \vec{n})}; \text{ d. h.:}$$

$$a^* = \frac{2\pi}{a \cdot \sin \gamma}, b^* = \frac{2\pi}{b \cdot \sin \gamma}, \gamma^* = 180^\circ - \gamma;$$

γ bezeichnet den von \vec{a} und \vec{b} eingeschlossenen Winkel.

Mit den reziproken Basisvektoren kann ein reziproker Gittervektor \vec{g}_{hk} definiert werden.

$$\vec{g}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$$

Nach Laue tritt konstruktive Interferenz nur auf, wenn der Impulsübertrag gleich dem reziproken Gittervektor ist.

$$\vec{K} = \vec{k}_{hk} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hk}$$

Diese Beugungsbedingung lässt sich anschaulich durch eine Ewald-Konstruktion (siehe Abbildung 3) darstellen. Trifft ein Elektron mit dem Impuls \vec{k}_0 auf die Oberfläche, bilden die möglichen Impulsvektoren elastisch gestreuter Elektronen eine Kugel mit dem Radius k_0 um den Anfangspunkt. Die Laue-Bedingung ist an den Schnittpunkten zwischen der Kugel und den Stäben des reziproken Gitters erfüllt. Es kommt hier zu konstruktiver Interferenz. Durch die konzentrische Anordnung des Leuchtschirms um die Probe sind nun Beugungsreflexe aus einem Kugelsegment der Ewald-Kugel zu sehen. Wird die Energie der Elektronen und damit ihr Impuls \vec{k}_0 erhöht, vergrößert sich der Radius der Ewald-Kugel. Es entstehen mehr Schnittpunkte zwischen der Ewald-Kugel und den Stäben des reziproken Gitters, d. h. mehr Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm der LEED-Apparatur.

Aus den Beugungsreflexen, die die Oberfläche im reziproken Raum wiedergeben, lassen sich Rückschlüsse auf die Oberfläche im Realraum ziehen. Durch die Auswertung von Intensitätsprofilen (SPA-LEED) oder Abhängigkeiten der Reflexintensität von der kinetischen Energie der Elektronen (IV-LEED) lassen sich mithilfe der dynamischen LEED

Theorie Atompositionen innerhalb einer Einheitszelle bestimmen. In dieser Arbeit wurde LEED hauptsächlich zur Kontrolle der präparierten Filme verwendet.

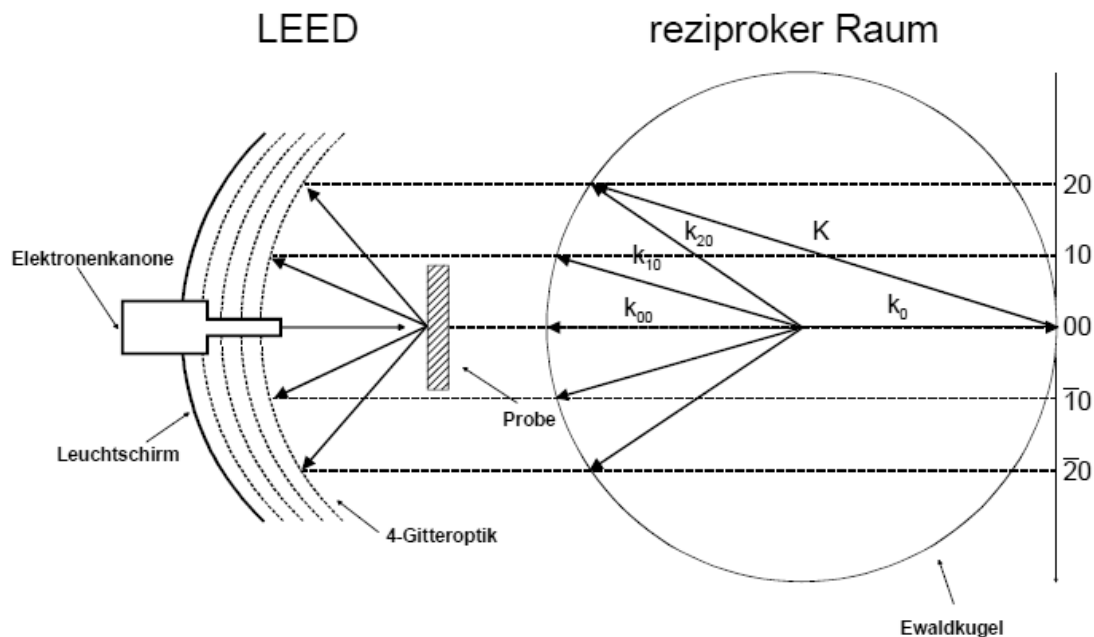


Abbildung 3: Aufbau eines LEED-Systems und Bildentstehung: Ein Elektronenstrahl wird von der Elektronenkanone auf die Kristalloberfläche fokussiert. Die am Kristall gebeugten Elektronen werden in der Gitteroptik nachbeschleunigt und erzeugen auf dem Leuchtschirm das LEED-Bild (links). Die Richtung der Beugungsreflexe ergibt sich aus der Ewald-Konstruktion am reziproken Gitter der Kristalloberfläche [77] (rechts).

2.3 Photoelektronenspektroskopie - PES

Trifft ein Photon auf ein Atom, so kann ein Elektron des Atoms die Energie des Photons aufnehmen. Ist die Photonenenergie $h\nu$ höher als die Bindungsenergie des Elektrons E_B und die Austrittsarbeit Φ_s , kann das Elektron das Atom mit einer durch die Energiedifferenz bestimmten kinetischen Energie E_{kin} verlassen.

$$E_{kin} = h\nu - (E_B + \Phi_s)$$

Albert Einstein erhielt für die Erklärung des photoelektrischen Effektes 1921 den Nobelpreis für Physik. Kai Siegbahn entwickelte unter Ausnutzung dieses Effektes eine Messmethode mit dem Namen ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) oder auch PES. Er erhielt dafür 1981 den Nobelpreis für Physik.

Wird eine Probe mit Photonen bekannter Wellenlänge bestrahlt, lässt sich unter Ausnutzung des Photoeffekts die Bindungsenergie des Photoelektrons bestimmen. Durch die Wahl des anregenden Lichtes können je nach Photonenenergie Elektronen aus dem Rumpf (Röntgenstrahlung \rightarrow XPS) oder aus dem Valenzband (UV-Strahlung \rightarrow UPS) austreten.

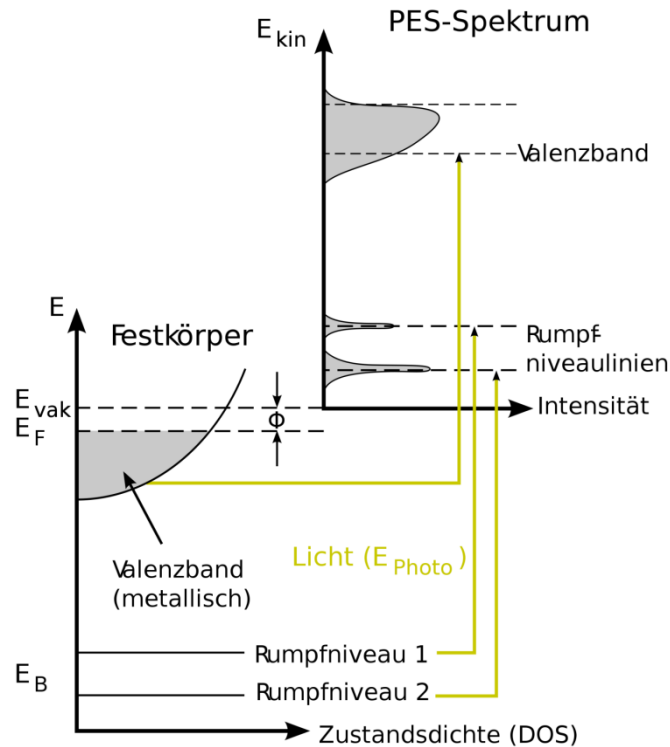


Abbildung 4: Vereinfachtes Schema der PES vom Photoeffekt zum gemessenen Spektrum. Im linken Graph ist die Zustandsdichte (density of states, DOS) eines Metalls mit zwei Rumpfniveauständen und einem das Fermi-niveau kreuzenden (metallischen) Band dargestellt. Durch die Messung bei endlicher Temperatur und durch die Geräteauflösung werden die scharfe Fermikante und die diskreten Rumpfniveaus verbreitert. (im rechten Graph als PE-Spektrum skizziert) aus [78]

Die kinetische Energie der Photoelektronen wird mithilfe eines Analysators gemessen. Dieser besitzt ebenso eine Austrittsarbeit Φ_a , die in der Formel für den photoelektrischen Effekt zur Bestimmung der Bindungsenergie berücksichtigt werden muss. In der Regel wird die Austrittsarbeit Φ_a durch Eichung anhand einer bekannten Probe und bekannter Bindungsenergie bestimmt.

$$E_{kin} = h\nu - (E_B + \Phi_s) - (\Phi_a - \Phi_s) = h\nu - E_B - \Phi_a$$

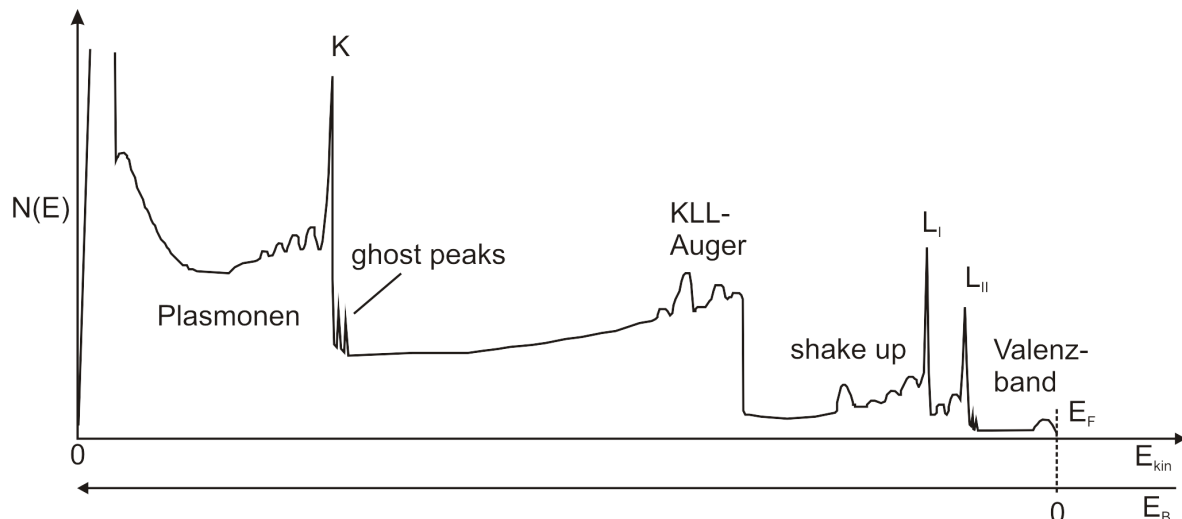


Abbildung 5: idealisierte Darstellung eines XP-Spektrums: Eingezeichnet sind Photoelektronen der K- und L-Schale sowie aus dem Valenzband, „shake up“-Linien, Augerübergänge und „ghost peaks“ der Röntgensatelliten. Auf der x-Achse entspricht der Pfeil nach rechts der kinetischen Energie der Elektronen und der Pfeil nach links der Bindungsenergie mit Wert 0 bei der Fermikante.

Abbildung 5 zeigt ein typisches XP-Spektrum. Dort sind nicht nur Signale der Photoelektronen aus den Rumpfniveaus und aus dem Valenzband aufgetragen, sondern auch von Elektronen, deren Ursprung nur indirekt mit der Photoionisation verbunden ist.

Dazu zählen die „shake up“- bzw. „shake off“- Linien, die durch angeregte Zustände des Endzustands entstehen (siehe Abbildung 6).

Augerlinien entstehen durch das Auffüllen eines z. B. durch Photoionisation entstandenen unbesetzten Zustands einer inneren Schale („core hole“) mit einem Elektron einer höheren Schale. Die dabei freiwerdende Energie wird an ein anderes Elektron abgegeben, welches damit ausreichend Energie erhält, um das Atom verlassen zu können (siehe Abbildung 6). Die kinetische Energie der Augerelektronen ist unabhängig von der Primärenergie der Anregung. In PES-Messungen mit Synchrotronstrahlung kann die Energie des Photons so gewählt werden, dass Augerelektronen nicht angeregt werden oder diese die Signale der Photoelektronen nicht überlagern.

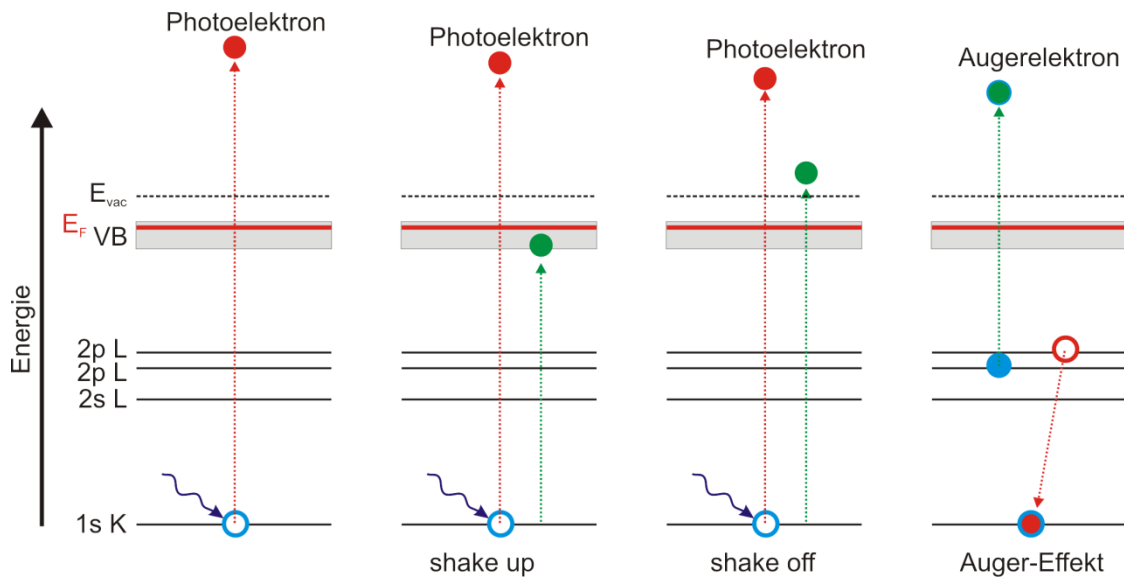


Abbildung 6: (links) Photoionisation ohne Relaxationseffekte: Durch Röntgenstrahlung wird ein „core hole“ erzeugt. (mitte) „shake up“ und „shake off“ als Reaktion auf den Photoionisationsprozess verringern die kinetische Energie des Photoelektrons. (rechts) Das „core hole“ in der K-Schale wird durch ein Elektron der L-Schale aufgefüllt. Die frei werdende Energie wird für die Freisetzung eines anderen Elektrons der L-Schale genutzt. Es wird zu einem KLL-Augerelektron mit einer kinetischen Energie unabhängig von der ursprünglich verwendeten Anregungsenergie. (ohne Maßstab)

Bei Anregung durch nicht monochromatisierte charakteristische Röntgenstrahlung (z. B. Al K α oder Mg K α) sind in der Nähe intensiver Photoelektronensignale sogenannte „ghost peaks“ in den Spektren erkennbar. Diese Artefakte entstehen aufgrund der Anregung der Photoelektronen durch Photonen der Röntgensatelliten. Obwohl sie nur eine geringe Intensität aufweisen, können „ghost peaks“ kleine Signale stören. Durch Nachbearbeitung des Spektrums können diese zum Teil entfernt werden.

Durch Plasmonanregung und Mehrfachstreuung verlieren viele Elektronen kinetische Energie. Sie bilden einen Untergrund, der mit jedem charakteristischen Elektronensignal zunächst zunimmt und in Abhängigkeit vom Material nur langsam abfällt. Zur quantitativen Auswertung der Photoelektronensignale muss der Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen durch einen Untergrundabzug entfernt werden. Dazu werden verschiedene Verfahren angewendet. Für die Auswertung der Spektren im Rahmen dieser Arbeit wurden der Shirley- bzw. der Tougaard-Untergrundabzug benutzt. Trotz der genannten Methoden kann der „wahre“ Untergrund nur abgeschätzt werden, da er von vielen Faktoren (z. B. Morphologie) abhängt. Sind im Rahmen einer quantitativen Analyse kleine Signale auszuwerten,

kann die Wahl des Untergrundabzuges einen großen Einfluss auf deren Intensität und/oder Halbwertsbreite ausüben.

Die Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie wird wie bei LEED-Experimenten durch die mittlere freie Weglänge λ_m des Photoelektrons bestimmt. Diese ist stark abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und folgt ungefähr einer universellen Kurve (siehe Abbildung 2). Für die einzelnen Materialien unterscheiden sich die freien Weglängen mitunter deutlich. Wird ein Film auf ein Substrat aufgebracht, lässt sich aus der Abschwächung des Substratsignals unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Filmmaterial die Filmdicke abschätzen:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_m}} \rightarrow d = -\lambda_m \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right).$$

Durch die geeignete Wahl der Photonenenergien kann die Oberflächensensitivität der Messmethode beeinflusst werden. Diese kann ebenso durch die Detektion der Photoelektronen unter flachem Winkel bezüglich der Probenoberfläche erhöht werden. In Detektorrichtung verlängert sich dabei der Weg der Elektronen durch das Material. Unter Beachtung unterschiedlicher Photoionisationsquerschnitte kann grob ein Tiefenprofil bestimmt werden.

Anhand eines Spektrums kann durch den Vergleich mit Referenzspektren, unter Berücksichtigung energieabhängiger elementspezifischer Photoionisationsquerschnitte und mittlerer freier Weglängen der Photoelektronen, die Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt werden. Die Messung von Verschiebungen der Bindungsenergien erlaubt Schlüsse auf das chemische Umfeld, den Nachweis chemischer Verbindungen sowie die Bestimmung von Oxidationszuständen. Somit kann XPS auch indirekt zur Strukturaufklärung beitragen (siehe z. B. [73]).

2.3.1 Theorie des Photoionisationsprozesses

Der Photoemissionsprozess entsteht aus der Wechselwirkung eines Elektrons aus einem gebundenen Zustand mit einem elektromagnetischen Feld. Im Rahmen der Störungstheorie kann der Hamiltonoperator in einen ungestörten und gestörten Term aufgeteilt werden [79] :

$$H = H^0 + H^1.$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Anfangszustand („initial state“) in einen Endzustand („final state“) ergibt sich nach Fermis „Goldener Regel“ wie folgt:

$$W_{i \rightarrow f} \propto \frac{\hbar}{2\pi} |\langle \Psi_f | H^1 | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu).$$

H^1 beschreibt eine kleine Störung, die für den allgemeinen Fall folgende Form hat:

$$H^1 = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2.$$

\vec{A} kennzeichnet das Vektorpotenzial und Φ das skalare Potenzial der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ bezeichnet den quantenmechanischen Impulsoperator.

Die Anwendung des Kommutators führt zu:

$$\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} = 2\vec{A} \cdot \vec{p} + i\hbar(\nabla \cdot \vec{A}).$$

Wird die Strahlungsquelle so gewählt, dass $\Phi = 0$, Zweiphotonenprozesse vernachlässigt ($\vec{A} \cdot \vec{A} = 0$) und Strahlungsquellen in der Betrachtung ausgeschlossen werden ($\nabla \cdot \vec{A} = 0$), vereinfacht sich der Störterm zu:

$$H^1 = \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}).$$

Das Vektorpotenzialfeld \vec{A} kann in eine Reihe entwickelt werden:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} = \vec{A}_0(1 + i\vec{k}\vec{r} + \dots).$$

Wird nun abgeschätzt, dass die Wellenlänge groß bezüglich atomarer Abstände ist, kann \vec{A} als konstant ($\vec{A} = \vec{A}_0$) angenommen werden.

$$\langle \Psi_f | H^1 | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \propto \langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit kann nun beschrieben werden als:

$$W_{i \rightarrow f} \propto \frac{\hbar}{2\pi} |\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu).$$

Wenn die Anfangs- und Endzustände mit N-Elektronen als antisymmetrisierte Produkte der Wellenfunktionen des Photoelektrons und des Restatoms mit N-1 Elektronen angenommen werden („Hartree-Fock-Näherung“), lassen sich Anfangs- und Endzustand wie folgt formulieren:

$$\Psi_i(N) = C\Phi_{i,k}\Psi_{i,R}^k(N-1) \text{ und } \Psi_f(N) = C\Phi_{f,E_{kin}}\Psi_{f,R}^k(N-1).$$

C Kennzeichnet einen Operator, der die Wellenfunktion in geeigneter Weise antisymmetrisiert, während R den Rest beschreibt. Die Anregung wirkt nur auf das einzelne Elektron:

$$\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{kin}} | \vec{p} | \Phi_{i,k} \rangle \langle \Psi_{f,R}^k(N-1) | \Psi_{i,R}^k(N-1) \rangle.$$

Unter der Annahme, dass die Wellenfunktion des Restatoms unverändert bleibt, man spricht auch von passiven Orbitalen oder der „frozen orbital approximation“:

$$\Psi_{i,R}^k(N-1) = \Psi_{f,R}^k(N-1)$$

folgt:

$$\langle \Psi_{f,R}^k(N-1) | \Psi_{i,R}^k(N-1) \rangle = 1$$

und es bleibt für die Matrixelemente:

$$\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{kin}} | \vec{p} | \Phi_{i,k} \rangle.$$

Unter dieser Annahme entspricht die gemessene Energie genau der Bindungsenergie der negativen Hartree-Fock-Orbitalenergie des Elektrons:

$$E_{B,k} = -\varepsilon_k.$$

Dies wird auch als „Koopmans Theorem“ bezeichnet.

Das ionisierte System befindet sich jedoch nicht in einem Eigenzustand des Anfangszustands. Der „frozen orbital“ Zustand relaxiert in die Eigenzustände des Ions, sodass auch angeregte Zustände populiert werden. Im Spektrum führt die Relaxation neben der Hauptlinie zu Nebenlinien, den „shake-up“-Satelliten. Der Schwerpunkt des Spektrums erfüllt jedoch Koopmans Theorem.

Photoelektronenspektroskopie misst immer Endzustände. Der Schluss auf die Anfangszustände gestaltet sich als äußerst schwierig. Die gemessene Bindungsenergie kann vollkommen exakt beschrieben werden als [80] :

$$\xi = E_f^{exact}(N-1) - E_i^{exact}(N).$$

E^{exact} ist hier die exakte Energie vor bzw. nach dem Ionisierungsprozess. Die Berechnung dieser Energien ist allerdings schwierig. Wird nur die Hartree-Fock-Näherung angenommen, ist die exakte Energie formulierbar als:

$$E^{exact} = E^{HF} + E^C,$$

wobei E^C die Korrelationsenergie bezeichnet, die alle Abweichungen von E^{HF} zu E^{exact} enthält. Diese können zum Teil mit Konfiguration-Wechselwirkungs-(CI)-Berechnungen berücksichtigt werden. Solche Berechnungen sind komplex und erfordern viel Rechenzeit (siehe Kapitel 3.5). Die gemessene Energie wird damit zu:

$$\xi = E_f^{HF}(N-1) - E_i^{HF}(N) + \Delta E^C.$$

In der „frozen orbital“-Näherung ist die Bindungsenergie gleich der negativen Hartree-Fock-Orbitalenergie des Elektrons, d. h. der Differenz der Hartree-Fock-Energien (siehe oben). Die Relaxation des Systems führt zu einem Absenken der gemessenen Energie bezüglich der Koopmanschen Energie um E^R . Damit ergibt sich:

$$\xi = -\varepsilon_k - E^R + \Delta E^C,$$

wobei $-\varepsilon_k$ die Bindungsenergie des Photoelektrons im Anfangszustand ist.

2.3.2 Verschiebungen der gemessenen Bindungsenergien

Werden Verschiebungen der gemessenen Bindungsenergie ζ festgestellt, kann dies eine Reihe von Effekten als Ursache haben. Unter ihnen kann zwischen Effekten, die unabhängig von dem Photoionisationsprozess zu Bindungsenergieverschiebungen führen („initial state“-Effekte) und solchen, die durch den Photoionisationsprozess initiiert wurden („final state“-Effekte), unterschieden werden.:

$$\Delta\xi = -\Delta\varepsilon_k - \Delta E^R + \Delta(\Delta E^C)$$

Hierbei sind $\Delta\varepsilon_k$ Anteile der Anfangszustands- („initial state“-) Verschiebung und ΔE^R sowie $\Delta(\Delta E^C)$ Anteile, die Endzustands- („final state“-) Effekten zugeordnet werden können.

Zu den „final state“-Effekten gehören die erwähnten Relaxationseffekte, die nicht nur intra-, sondern auch interatomare Ladungstransporte beinhalten.

Abschirmeffekte gehören ebenso dazu. Beim Photoionisationsprozess in Metallen können die nahezu freien Elektronen des Metallverbandes die positive Ladung des entstandenen "core holes" nahezu perfekt abschirmen. Das Photoelektron erhält dadurch eine höhere kinetische Energie, welches wiederum zu einer Verringerung der gemessenen Bindungsenergie führt. Für Nichtmetalle ist diese Schirmung nicht so effektiv. Auch für kleine metallische Partikel, die von isolierenden Schichten getragen werden, kann je nach Partikelgröße das Abschirmverhalten verringert sein. Durch die Photoionisation bildet sich eine Ladungsverteilung auf dem Metallcluster auf, die im Vergleich zum Volumenmaterial zu einer positiven Verschiebung der Bindungsenergie antiproportional zum Partikelradius führt [81,82,83,84] :

$$\Delta E_B \sim e^2 d^{-1}$$

Zu den „initial state“ Effekten zählen unter anderem Verschiebungen aufgrund chemischer Verbindungen, unterschiedlicher Oxidationszustände, verringerter Koordination (z. B. Oberflächenrumpfniveaushiftungen), von Veränderungen der Bindungslängen und Änderungen der Valenzbandstruktur sowie Hybridisierung von Orbitalen oder externer Potenziale [85] .

Die Unterscheidung zwischen diesen Effekten und die quantitative Abschätzung ihrer Einflüsse auf die Verschiebungen ist äußerst schwierig und bedarf theoretischer Berechnungen. Insbesondere für metallische Cluster, wie zum Beispiel Goldcluster, ist die Ursache der größenabhängigen Verschiebung der Bindungsenergie der Au 4f-Bande Stoff intensiver Diskussionen (siehe Kapitel 6).

2.4 Infrarot Absorptionsspektroskopie - IRAS

Die Infrarotspektroskopie ist eine wichtige chemische Analysemethode, bei der elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich ($\lambda = 800 \text{ nm} \dots 1 \text{ mm}$) verwendet wird, um durch Lichtabsorption Schwingungs- oder Rotationszustände anzuregen. Da die Absorption nur möglich ist, wenn die Frequenz der anregenden Strahlung mit der Übergangsfrequenz korreliert, können durch die Detektion des Absorptionsspektrums die angeregten Übergänge gemessen werden. In den hier vorgestellten Experimenten wurde der mittlere Infrarotbereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} verwendet. Durch den verwendeten MCT-Detektor war dieser zusätzlich auf 600 cm^{-1} ($\lambda = c\nu^{-1} = \tilde{\nu}^{-1} = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $16,7 \text{ }\mu\text{m}$) begrenzt. Anhand gemessener Infrarotspektren lassen sich Adsorbate identifizieren und indirekt Strukturen unbekannter Adsorbate bestimmen. Durch die Beobachtung von Frequenzen bekannter Schwingungen können Informationen über die Natur des Adsorbatplatzes und auf intermolekulare Wechselwirkungen gewonnen werden. Mitunter ist es möglich, Ladungszustände des Substrats zu bestimmen [86,87,88] (siehe Kapitel 6.3). Die Beobachtung von Phononen kann in Verbindung mit theoretischen Betrachtungen helfen, Kristallstrukturen zu entschlüsseln [73] (siehe Kapitel 4.2).

2.4.1 Lichtabsorption durch Anregungen von Schwingungszuständen

Die Anregung von Molekülschwingungen durch ein klassisches Strahlungsfeld kann mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie beschrieben werden (siehe z. B. [89]). Für ausreichend große Wellenlängen hat die atomare Struktur einen vernachlässigbaren Einfluss, daher lässt sich die elektrische Dipolnäherung nutzen (vgl. Kapitel 2.3). Der Stör-Hamiltonoperator ist somit $H^1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, wobei $\vec{\mu}$ den Operator des elektrischen Dipols und \vec{E} den elektrischen Feldvektor des Lichts bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Anfangszustand Ψ_i durch die Anregung einer Schwingung entlang der Normalkoordinate Q_k in einen Endzustand Ψ_f wird nach Fermis Goldener Regel im bestimmt durch:

$$W_{i \rightarrow f} \propto |\langle \Psi_f | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu).$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung faktorisiert die Wellenfunktion in einen elektronischen und vibronischen Anteil. Eine gleichzeitige elektronische Anregung soll nicht betrachtet werden:

$$W_{i \rightarrow f} \propto |\langle v_{k,f} | \vec{\mu} | v_{k,i} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu),$$

wobei v_k den Schwingungszustand des Moleküls in Normalkoordinate Q_k bezeichnet. Für Vibrationsbewegungen ändert sich das Dipolmoment mit der Änderung der Bindungslängen. Der Dipoloperator kann also in folgende Reihe entwickelt werden.:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right)_0 Q_k^2 + \dots$$

Werden nur die ersten beiden Terme berücksichtigt, ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &\propto \left| \left\langle v_{k,f} \right| \left(\vec{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right) \right| \Psi_{v_{k,i}} \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \\ &\propto \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \left| \langle v_{k,f} | Q_k | v_{k,i} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \end{aligned}$$

Daraus folgt, dass ein Übergang nur dann möglich ist, wenn sich das Dipolmoment entlang der Normalkoordinate ändert. Für den einfachen harmonischen Oszillator ergibt sich die Auswahlregel $\Delta v_k = \pm 1$. Wären in dieser Betrachtung für den Dipoloperator höhere Terme erlaubt, würde die Rechnung auch höhere Übergänge (sogenannte Obertöne) berücksichtigen. Die Verwendung realistischerer Potenziale hätte ebenfalls Obertöne zur Folge [89].

Bei der Infrarotabsorptionsspektroskopie an metallischen Festkörpern sind weitere Auswahlregeln (MSSR - metal surface selection rules) zu beachten [90].

In Abbildung 7 links ist die Geometrie des Strahlengangs auf der Metalloberfläche skizziert. Die Bezeichnung s(senkrecht)- bzw. p(parallel)-polarisiertes Licht ist bezüglich der Einfallsebene gewählt. Bei s-polarisiertem Licht zeigt der E-Vektor immer parallel zur Metalloberfläche, während p-polarisiertes Licht bei flachem Einfallswinkel vor allem eine Komponente senkrecht zu Metalloberfläche aufweist.

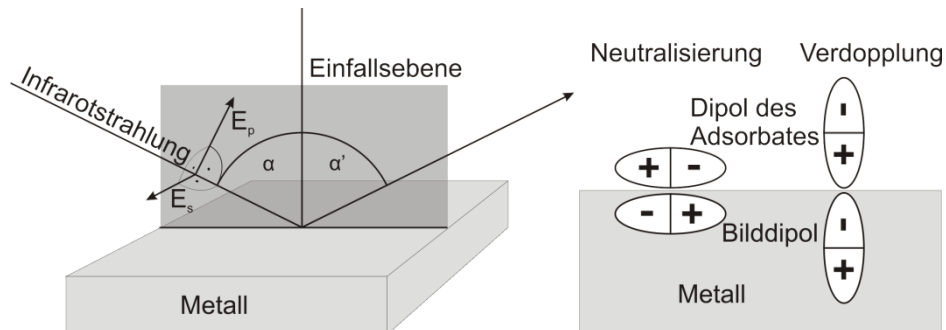


Abbildung 7: (links) Strahlgeometrie bei IRAS-Experiment; (rechts) Verdeutlichung der Dipol-Auswahlregel (siehe Text)

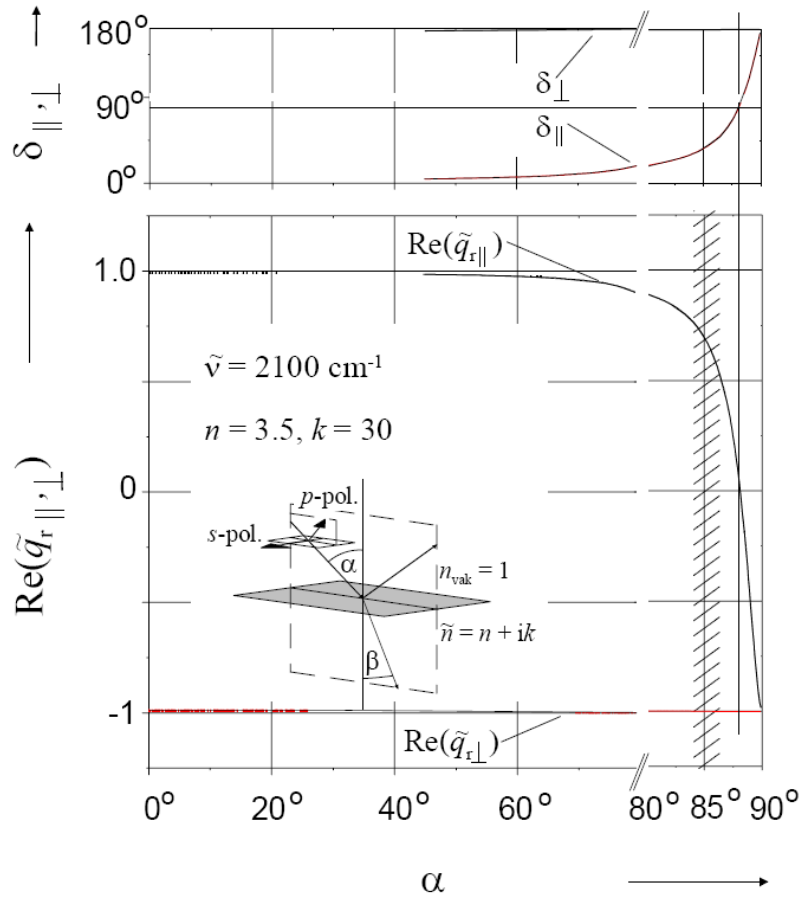


Abbildung 8: Realanteil und Phasenverschiebung für s- und p-polarisiertes Licht mit einer Wellenzahl von 2100 cm^{-1} reflektiert an einer Goldoberfläche; aus [77]

Unter Berücksichtigung der dielektrischen Eigenschaften der Metalle können die Reflexionseigenschaften für einfallende p- und s-polarisierte elektromagnetische Strahlung im mittleren Infrarotbereich berechnet werden. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, erfährt s-polarisiertes Infrarotlicht bei der Reflexion an einer Metalloberfläche eine Phasenverschiebung π . Dadurch kommt es bei der Überlagerung mit dem einfallenden Strahl zu einer Auslöschung des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche. Dies ist eine von zwei Ursachen, die erklären, warum keine Vibrationen parallel zur Oberfläche angeregt werden können. Die andere Ursache liegt in der Ausbildung eines Bilddipols in dem Metall als Reaktion des Elektronengases auf das vom Dipol des Adsorbats induzierten elektrischen Feldes (siehe Abbildung 7 rechts). Liegt dieser parallel zur Oberfläche, so ist der Bilddipol gerade umgekehrt orientiert und es kommt zur Auslöschung. Ist der Dipol senkrecht zur Oberfläche orientiert, verdoppelt sich das Dipolmoment.

Die Phasenverschiebung von p-polarisiertem Licht ist stark abhängig von dem Einfallswinkel der Strahlung. Erst bei parallelem Einfall ($\alpha = 90^\circ$) wird diese 2π . Bei flachem

Einfallswinkel erhöht sich der Realanteil des reflektierten Strahls deutlich. Durch Überlagerung des einfallenden Strahls mit dem reflektierten Strahl bildet sich eine stehende Welle an der Metalloberfläche aus, die zu einer Verstärkung des E-Feldes senkrecht zu Oberfläche führt. Für typische Metalloberflächen wird die elektrische Feldstärke p-polarisierten Lichts bei einem flachen Einfallswinkel (z. B. für Licht mit $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ auf Au: $\alpha_{\text{optimal}} = 87^\circ$ [77]) maximal. In dem hier verwendeten FT-IR-Spektrometer wurde unter einem Einfallswinkel von 84° gemessen.

2.4.2 Fourier-Transformations-IR-Spektrometrie

In dem FT-IR-Spektrometer (siehe Abbildung 9) fällt das Infrarotlicht des „glowbar“ auf einen Strahlteiler [75] . Von dort aus wird ein Teilstrahl über einen festen Spiegel und der andere Teilstrahl über einen beweglichen Spiegel zurückgeworfen. Bei der Überlagerung beider Strahlen kommt es zur Interferenz. Die überlagerten Strahlen werden über die Probe reflektiert und von einem MCT-Detektor als Funktion des Gangunterschiedes ($I(x)$ - Interferogramm) aufgenommen. Bei einem Gangunterschied $x = 0$ interferieren beide Teilstrahlen für alle Wellenlängen konstruktiv und die detektierte Intensität ist maximal. Sind die Wege der Teilstrahlen unterschiedlich lang ($x \neq 0$), weisen die Teilstrahlen nach der Überlagerung mit fast allen Wellenlängen eine Phasendifferenz auf, sodass es zur teilweisen oder vollständigen Auslöschung kommt.

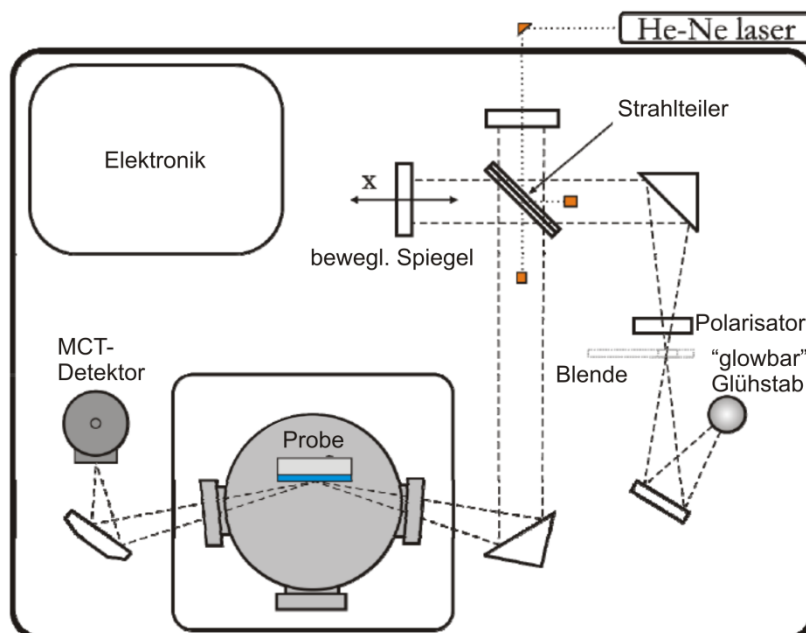


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des verwendeten FT-IR-Spektrometers; adaptiert aus [91]

Um an das gesuchte Einkanalspektrum zu gelangen, muss das aufgenommene Interferogramm fouriertransformiert werden. Die spektrale Bandbreite des fouriertransformierten Spektrums wird dabei von dem Abstand der Messpunkte bestimmt ($\tilde{\nu}_B = 0,5 \cdot \Delta x$). Die Wellenzahlauflösung hängt von dem gesamten Wegunterschied des aufgenommenen Interferogramms ab ($\Delta\tilde{\nu} = 0,5 \cdot x_{max}$). Das Einkanalspektrum wird in der Regel durch ein Referenzspektrum (z. B. das Einkanalspektrum eines frisch präparierten Kristalls) dividiert, sodass Unterschiede im damit erstellten Transmissionsspektrum hervortreten.

2.4.3 Infrarotabsorptionsspektroskopie von adsorbiertem CO (CO-IRAS)

Unter Anderem kann die Infrarotabsorptionsspektroskopie von adsorbierten Molekülen dazu benutzt werden, indirekt Informationen über das Substrat zu erfahren. Dazu bedarf es eines gut verstandenen Moleküls, das hierfür als Sonde benutzt werden kann. Kohlenstoffmonoxid CO ist solch ein Molekül. Durch die Observation dessen Streckschwingfrequenz kann auf den Adsorbatplatz, die Koordinierung oder den Ladungszustand des Substrats geschlossen werden [86,92,93,94] .

Zur Beschreibung der Bindung von CO an Übergangsmetalloberflächen wird das allgemein akzeptierte Blyholder-Modell verwendet [95,96,97] . Hierbei wird angenommen, dass CO zunächst über eine 5σ -Bindung Ladung in die metallischen s- und p-Bänder abgibt. Dort entsteht ein Ladungsüberschuss, der dazu führt, dass vom Metall seinerseits Ladung in das antibindende $2\pi^*$ -Molekülorbital abgegeben werden. Infolge der Besetzung des antibindenden $2\pi^*$ -Molekülorbitals wird die C-O-Bindung geschwächt und die CO-Streckfrequenz verringert sich. In IRA-Spektren von auf Übergangsmetallen adsorbiertem CO ist die Streckfrequenz gegenüber dem Wert der Gasphase (2143 cm^{-1}) stark reduziert. Mit steigender Koordination (Spitzenplatz, Brückenplatz oder Muldenplatz) vergrößert sich in der Regel der Einfluss der π^* -Rückbindung. Diese hat für die Bindung an das Metall und die Frequenzverringung meist den größten Einfluss [97,98] . Für Übergangsmetallcluster wird die Stärke der π^* -Rückbindung im großen Maße von deren Ladungszustand beeinflusst. Bei negativer Ladung verschiebt sich die Streckfrequenz von CO auf Au-Cluster zu kleineren und bei positiver Ladung zu höheren Frequenzen [86,87,88] (siehe Kapitel 6.3). Neben der π^* -Rückbindung können auch andere Effekte wie Polarisation und „wall effects“ zu einer Verschiebung der Streckfrequenz von CO führen [98,99] .

2.5 Rastertunnelmikroskopie - STM

Die Rastertunnelmikroskopie („scanning tunneling microscopy“ –STM) wurde von Binnig und Rohrer 1982 [100] entwickelt und ermöglichte erstmals die Untersuchung von Strukturen im Realraum mit atomarer Auflösung. Nur vier Jahre später, 1986, wurde die Entwicklung mit dem Nobelpreis in Physik geehrt. In den folgenden Jahren erfuhr diese Technik rasante Entwicklungen und führte zu einer Vielzahl an neuen Erkenntnissen. Die Rastertunnelmikroskopie liefert anschauliche Bilder der Oberfläche, deren Interpretation aufgrund der Abbildung elektronischer Strukturen alles andere als trivial ist.

Die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops beruht auf den quantenmechanischen Tunneleffekt. Bei diesem steht eine metallische Spitze im Tunnelkontakt zu einer leitfähigen Probe (siehe Abbildung 10). Tunnelkontakt heißt, zwischen Spitze und Probe ist ein Abstand von typischer Weise 0,5 – 1 nm. Dieser stellt für Elektronen eine endliche Barriere dar, die laut Quantenmechanik mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchtunnelt werden kann. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängig. Wird zwischen diesen eine Spannung angelegt, kann ein Tunnelstrom gemessen werden. Die Position der Spitze über der Probe kann unter Einsatz von Piezokeramiken auf weniger als 0,1 nm genau gesteuert werden. Während des zeilenweisen Rasterns über die Probe wird der Tunnelstrom gemessen. Mithilfe eines Computers können die Zeilen zu einem Bild zusammengesetzt werden, um so topografische Informationen über die Oberfläche zu erhalten. Rastern bei konstantem Abstand von der Spitze zur Probe wird Scannen im „Constant-Height“-Modus genannt. Dieser ist besonders schnell, ist jedoch nur bei einer sehr geringe Korrugation anwendbar. In allen Messungen dieser Arbeit wurde der gebräuchlichere „Constant-Current“-Modus verwendet. Dabei wird während des Scannens der Abstand von Spitze und Probe durch eine Feedbackschleife elektronisch geregelt und der Tunnelstrom (typischer Weise im pA bis nA Bereich) konstant gehalten.

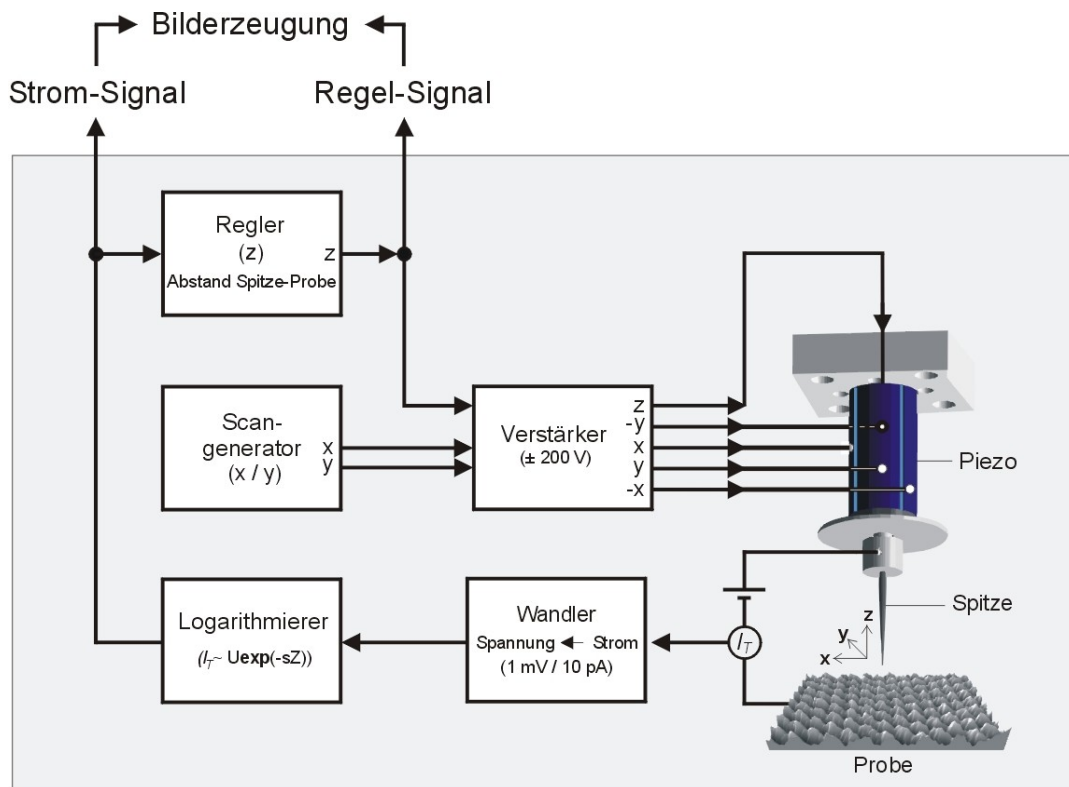


Abbildung 10: Schema der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops [78] .

Die Rastertunnelmikroskopie ist nicht abhängig von Vakuumbedingungen und wird erfolgreich unter verschiedenen Atmosphären als auch in Flüssigkeiten angewendet. Die Messungen dieser Arbeit wurden ohne Ausnahme unter UHV-Bedingungen durchgeführt.

Die relative Position von Spitze zu Probe unterliegt einem thermischen Drift. Dieser kann insbesondere bei hohen Auflösungen und langsamen Scangeschwindigkeiten zu einer verzerrten Darstellung von Abständen vor allem senkrecht zur Scanrichtung führen. Um diesen Effekt zu verringern, kann die Rastertunnelmikroskopie bei tiefen Temperaturen (z. B. 4 K) durchgeführt werden. Dazu sind spezielle Kühlvorrichtungen nötig. Die STM-Aufnahmen im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei dem verwendeten VT-STM von Omicron ist die Probe geerdet. An der Spitze liegt eine Spannung U_s an. Die als Tunnelparameter angegebenen Spannungen U_t werden aus Konvention bezüglich des Potentials der Spitze angegeben ($U_t = -U_s$). Das heißt, eine positive Spannung gibt an, dass die Probe positiv gegenüber der Spitze ist und somit in unbesetzte Zustände getunnelt wird. Die STM-Aufnahmen wurden mit der Software WSxM [101] ausgewertet und aufbereitet.

2.5.1 Theoretischer Ansatz:

Die genaue theoretische Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie ist aufgrund fehlender Symmetrie des Tunnelkontaktes und einer Vielzahl unbekannter Faktoren äußerst anspruchsvoll. Der Tunnelprozess ist hauptsächlich durch die elektronische Zustandsdichte von Spitze und Probe, der Spannung und des Abstandes zwischen beiden sowie dem Radius der Tunnelspitze bestimmt.

Die genauen Werte dieser Parameter sind meist unbekannt, daher gibt es eine Reihe von theoretischen Modellen, die versuchen, das System trotz dieser Schwierigkeiten so gut wie möglich zu beschreiben. Diese werden stetig verfeinert und sind somit beliebig kompliziert.

Eine frühe theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses wurde von Tersoff und Hamann entwickelt [102]. Diese stützt sich auf eine störungstheoretische Behandlung aus einer früheren Arbeit von Bardeen [103]. In dieser Arbeit wird der Tunnelprozess an einem Metall-Isolator-Metall-Kontakt unter Zuhilfenahme der eindimensionalen Störungstheorie beschrieben. Hierbei werden die beiden Elektroden zunächst unabhängig voneinander betrachtet. Für die beiden Teilsysteme Probe und Spitze werden separate Wellenfunktionen Ψ_p und Ψ_s angenommen und die stationäre Schrödinger Gleichung gelöst. Der Tunnelprozess wird dann als zeitliche Störung behandelt, bei dem der Übergang von Probe Ψ_p zu Spitze Ψ_s als Übergang von einem Anfangszustand zu einem Endzustand betrachtet wird.

$$H_{\text{Ges}} = (H_p + H_s) + H_t,$$

H_p und H_s sind bekannte Hamiltonoperatoren für Probe und Spitze, H_t ist der Störoperator. Mit Fermis Goldener Regel kann dann der Tunnelstrom berechnet werden:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} |M_{sp}|^2 \cdot \delta(E_s - E_p)$$

mit dem Matrixelement:

$$M_{sp} = \langle \Psi_s | H_t | \Psi_p \rangle,$$

welches im eindimensionalen Fall zu

$$M_{sp} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\Psi_s^* \frac{\partial \Psi_p}{\partial z} - \Psi_p \frac{\partial \Psi_s^*}{\partial z} \right) \Big|_a,$$

ausgewertet an einem Punkt a in der Überlappregion von Ψ_p und Ψ_s , wird.

E_s und E_p sind die Energien der Zustände Ψ_p und Ψ_s . Im einfachen Fall von zwei durch eine Potenzialbarriere der Höhe V und der Breite d getrennte Potenzialtöpfe ergibt sich:

$$I_i \propto e^{-2\kappa d}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar},$$

wobei V die Höhe und d die Breite der Barriere und E die Energie des tunnelnden Elektrons ist. Tersoff und Hamann berechnen ausgehend von Bardeens Ansatz für den Tunnelstrom im dreidimensionalen Fall:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} f(E_s) [1 - f(E_p + eU_t)] \cdot |M_{sp}|^2 \cdot \delta(E_s - E_p).$$

$f(E_s)$ ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustandes Ψ_s (Fermi-Verteilungsfunktion), $1-f(E_p + eU_t)$ ist die Wahrscheinlichkeit für die Nichtbesetzung des Zustandes Ψ_p , U_t ist die angelegte Spannung zwischen Spitze und Probe und M_{sp} das Tunnelmatrixelement. Im Bereich kleiner Spannungen und niedriger Temperaturen vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U_t \sum_{s,p} |M_{sp}|^2 \cdot \delta(E_p - E_F) \delta(E_s - E_F)$$

Hierbei ist E_F die Fermi-Energie. M_{sp} hat im dreidimensionalen Fall die Form:

$$M_{sp} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_s^* \nabla \Psi_p - \Psi_p \nabla \Psi_s^*) d\vec{A}$$

Integriert wird über eine beliebige Fläche im Raum zwischen Spitze und Probe also innerhalb der Vakuumbarriere.

Tersoff und Hamann nehmen nun für die Spitze eine kugelsymmetrische Form und für dessen Wellenfunktion ein räumlich isotropes s-Orbital an. (siehe Abbildung 11 links) Für gleiche Austrittsarbeiten von Spitze und Probe formulieren sie für den Tunnelstrom:

$$I_t = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 \Phi^2 U_t D_s \frac{R^2}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \cdot \sum_p |\Psi_p(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_p - E_F) \text{ mit } \kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$$

D_s ist die Zustandsdichte pro Einheitsvolumen der Spitze, Φ die Austrittsarbeit und R der Radius der Spitze. \vec{r}_0 zeigt auf den Mittelpunkt der Spitze. Laut dieser Gleichung ist der Tunnelstrom proportional zur Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze \vec{r}_0 am Fermi-niveau. Da $|\Psi_p(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)}$ ist, wobei d der Abstand von Spitze zur Probe ist, folgt auch hier $I_t \propto e^{-2\kappa d}$.

Durch diese exponentielle Abhängigkeit ist es möglich, die geringe Korrugation der Oberfläche auf atomarer Skala zu messen.

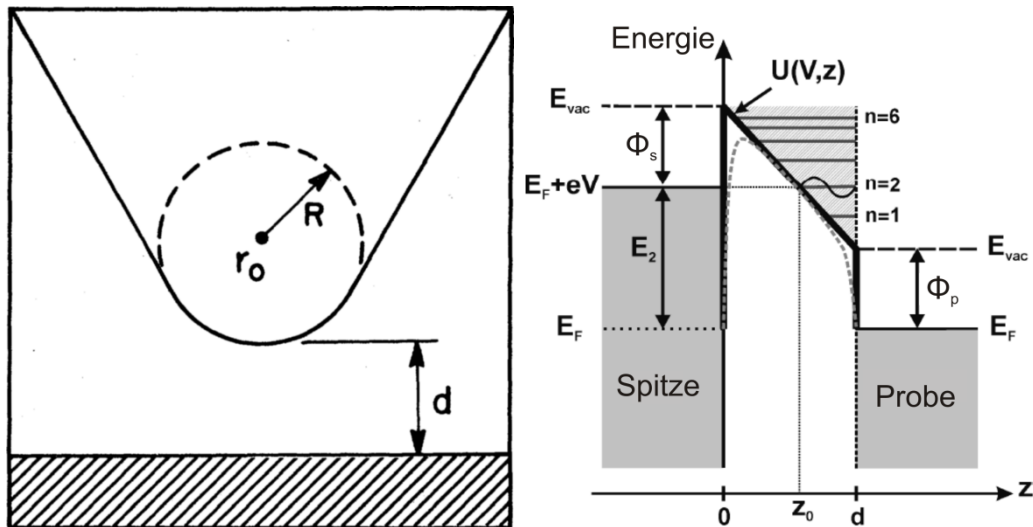


Abbildung 11: (links) Spitze-Probe-Modell nach Tersoff-Hamann: r_0 ist der Mittelpunkt einer kugelsymmetrischen Tunnelspitze mit dem Radius R . d ist der Abstand der Spitze zur Probenoberfläche [102]. (rechts) schematische Darstellung der Bildung von Feldemissionsresonanzen (FER) innerhalb eines Tunnelkontaktes zwischen einer metallischen Spitze und Probe (Probe wird auf positiver Spannung V gehalten): FER werden im klassischen Teil der Barriere (graue Fläche) zwischen dem linear abfallenden Teil der trapezförmigen Potenzialbarriere (schwarze Linie) von der Vakuumsenergie (E_{vac}) von Spitze zur Probe und dem Oberflächenpotential an der Stelle $z = d$ (gestrichelte Linie) gebildet. Φ_s , Φ_p sind die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe. z_0 ist der klassische Umkehrpunkt, an dem die Energie des Elektrons gleich der Potenzialbarriere ist. n bezeichnet das jeweilige FER Level. Bei einer Energie E_2 des Elektrons wird gerade die zweite FER angeregt. Die graue Linie repräsentiert die Form der Potenzialbarriere, wenn Bildladungseffekte berücksichtigt werden. Adaptiert aus [104]

Die Beschränkung der Theorie auf s-Orbitale ist der Hauptkritikpunkt an dieser Beschreibung. Tatsächlich wird die elektronische Zustandsdichte für die meisten Spitzenmaterialien durch d-Orbitale dominiert. Dies führt im Ergebnis dazu, dass im STM nicht die lokale Zustandsdichte der Probe, sondern eine ihrer Ableitungen dargestellt wird [105].

Für geringe Abstände verliert diese Theorie ihre Gültigkeit, da dann die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze nicht mehr schwach ist und die Wellenfunktion von Spitze und Probe sich gegenseitig beeinflussen können. Um dies zu modellieren, werden streutheoretische Ansätze verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass für einige Oxidfilme der Tersoff-Hamannsche Ansatz bei geringen Abständen eine gute Beschreibung darstellt [106].

Bei der Verwendung einer Tunnelspannung größer als die Austrittsarbeit ($U_t > \Phi$) (z. B. im Feldemissionsregime – „Fowler-Nordheim-Regime“) ist die Voraussetzung kleiner Tunnelspannungen des Tersoff-Hamannschen-Ansatzes nicht mehr erfüllt. Hierfür sind andere Modelle nötig [107]. Bei hohen Spannungen können sich stehende Elektronenwellen zwischen Spitze und Probe bilden, die zu Feldemissionsresonanzen im Tunnelstrom führen (siehe Abbildung 11 rechts). Diese Schwankungen des Tunnelstroms als Funktion der Spannung sind von der lokalen Austrittsarbeit und dem Bildladungspotenzial abhängig. Sie können von der chemischen Zusammensetzung der Probe oder Ladungen an der Oberfläche beeinflusst werden.

2.5.2 STM an Oxidfilmen

Werden mit dem Rastertunnelmikroskop Oxidfilme untersucht, müssen noch weitere Komplikationen wegen der Bandlücke und/oder den isolierenden Eigenschaften dieser Filme beachtet werden. Die Rastertunnelmikroskopie an solchen Materialien ist nur möglich, wenn Aufladungen vermieden werden können. Die dafür notwendige elektrische Leitfähigkeit kann bei Volumenmaterial durch hohe Temperaturen (z. B. für CeO_2) oder durch Defekte (z. B. für TiO_2) erhöht werden. Eine andere Möglichkeit bietet das wachsen dünner Filme auf leitfähigen Substraten. Ist der Film ausreichend dünn, können die Elektronen die Oxidbarriere schnell genug durchqueren, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Hierbei sind die Dicke des Films und Scanparameter wie Spannung, Tunnelstrom, eventuell auch Scangeschwindigkeit entscheidend.

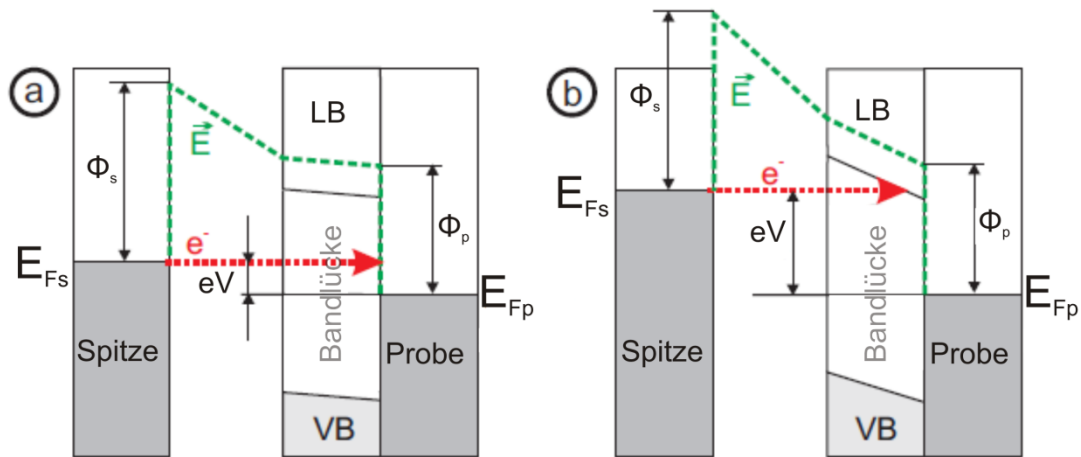


Abbildung 12: Potenzialenergieschema des Tunnelkontaktes einer metallischen Spitze an einem mit einem dünnen Oxidfilm bedeckten Metalls substrat (auf positiver Spannung): Die Oxidschicht wird als perfektes Dielektrikum angenommen, sodass das elektrische Feld linear mit der Schichtdicke abhängig von der Tunnelspannung abnimmt. Dies führt zu einer Bandverbiegung des Valenz- und Leitungsbandes des Oxidfilms. In (a) tunnelt das Elektron bei kleiner Tunnelspannung V durch den Oxidfilm direkt in unbesetzte Zustände der metallischen Unterlage, während in (b) aufgrund höherer Spannungen unbesetzte Zustände im Leitungsband des Oxidfilms erreichbar sind. Adaptiert aus [108]

Abbildung 12 zeigt schematisch einen Tunnelkontakt zwischen metallischer Spitze und dünnem Oxidfilm auf einem metallischen Substrat. Es sind generell zwei Regime zu unterscheiden:

- Bei geringen Tunnelspannungen sind keine unbesetzten Zustände im Oxidfilm erreichbar. Es muss nicht nur die Vakuumbarriere, sondern auch der Oxidfilm durchtunnelt werden. Demzufolge wird in erster Linie die Metall-Isolator-Grenzfläche abgebildet. Es kommt jedoch zu einer Modulation durch den Isolatorfilm. Die gemessene Schichtdicke des Films ist hierbei gering, eventuell sogar negativ (Abbildung 12 a).
- Bei ausreichend hohen Spannungen sind Zustände im Leitungsband des Oxidfilms erreichbar. Der Oxidfilm kann direkt abgebildet werden. Die scheinbare Dicke des Films entspricht in etwa der tatsächlichen Filmdicke (Abbildung 12 b).

Die Bestimmung der atomaren Struktur von Oxidfilmen nur mit Hilfe von STM-Abbildungen gestaltet sich äußerst schwierig, da die kontrastbestimmenden Mechanismen

keiner generellen Regel folgen. Infolgedessen ist es oft unklar, ob Kat- oder Anionen für den Kontrast verantwortlich sind.

2.5.3 STM an Metallpartikeln

Wenn die STM-Spitze über eine ebene Oberfläche fährt, wird der Tunnelkontakt im Wesentlichen von einem sehr kleinen Bereich der Spitze, dem Apex, bestimmt. Bei stärker korrigierten Proben, wie z. B. Metallclustern ist das nicht mehr der Fall. Elektronen können von verschiedenen Bereichen der Spitze zur Probe tunnelt. Im STM-Bild wird die Faltung der tatsächlichen Oberflächentopografie mit der Form der Spitze abgebildet (siehe Abbildung 13). Der gemessene Clusterdurchmesser, insbesondere der kleiner Cluster, ist sehr stark von der Schärfe der Tunnelspitze abhängig. Ist die Spitze sehr stumpf, wird die Form der Tunnelspitze, wie ein Stempel an der Position des Clusters, statt diesem selbst abgebildet.

Die gemessene Höhe der Cluster ist von der Spitzenform unabhängig und kann meist mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Auf Oxidfilmen kann diese jedoch von der Spannung abhängen. Für eine zuverlässige Bestimmung der Höhe sollte eine Tunnelspannung größer als die halbe Bandlücke gewählt werden.

Gelegentlich weist die makroskopische Tunnelspitze mehrere mikroskopische Spitzen unterschiedlicher Länge auf. Während diese bei ebenen Oberflächen kaum zum Tunnelstrom beitragen, können sie bei der Abbildung von Clustern zu Geisterbildern führen und eine Überschätzung der Partikeldichte zur Folge haben.

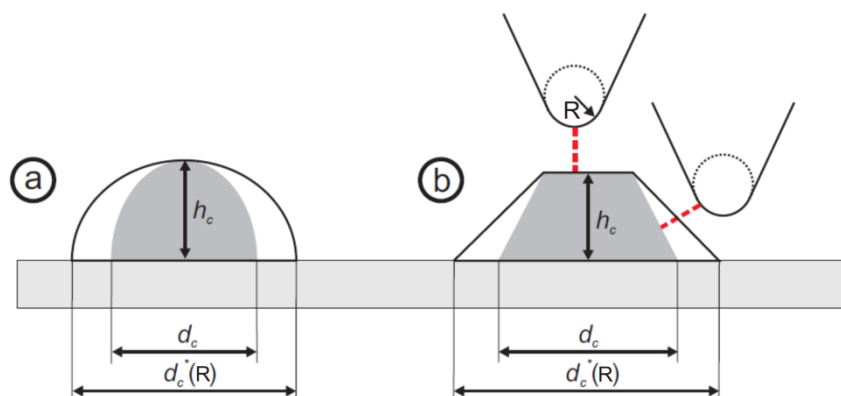


Abbildung 13: Schema des Tunnelkontaktes an einem getragenen Metallcluster in Form (a) einer Hemisphäre und (b) eines abgeflachten Prismas; Während die Höhe h_c korrekt abgebildet wird, wird der Durchmesser d_c je nach Radius (R) der Tunnelspitze überschätzt (d_c^*). Die generelle Form (rund oder eckig) bleibt erhalten, wird jedoch verzerrt wiedergegeben. Adaptiert aus [108]

3 $\text{CeO}_2(111)$ -Film / $\text{Ru}(0001)$

3.1 Einleitung

Cer hat die Ordnungszahl 58, ist ein Metall der seltenen Erden und gehört zur Gruppe der Lanthanoide. Es besitzt eine Elektronenkonfiguration im Grundzustand von $[\text{Xe}]4f^26s^2$. Cer als Metall ist in der Gegenwart von Sauerstoff instabil und es oxidiert zu CeO_x . Die Stöchiometrie ($1,5 < x < 2$) variiert dabei je nach Temperatur und Sauerstoffdruck. Cer kann die Oxidationsstufen 3+ und 4+ annehmen. Bekannte Oxide sind beispielsweise Cer(III)-Oxid (Ce_2O_3 - ein goldglänzender keramischer Feststoff), Cer(III,IV)-Oxid (Ce_3O_4 - ein blauer keramischer Feststoff) und Cer(IV)-Oxid (CeO_2 - weißer bzw. hellgelber keramischer Feststoff).

CeO_2 kristallisiert wie CaF_2 in der Fluoritstruktur [3]. Die Ceratome bilden dabei einen flächenzentrierten Würfel (fcc) mit einer Kantenlänge von $a = 0.541134 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 14). In diesem befindet sich ein einfacher Würfel (sc) aus Sauerstoffatomen mit halber Kantenlänge $a/2$. Die Sauerstoffatome sind tetragonal zu vier Ceratomen verbunden. Gleichzeitig sind die Ceratome von acht Sauerstoffatomen umgeben, mit denen sie raumzentrierte Würfel (bcc) bilden. Die in Abbildung 14 dargestellte Einheitszelle besteht aus acht $1/8$ Cer-Eckatomen, sechs $1/2$ Cer-Flächenatomen und acht Sauerstoffatomen.

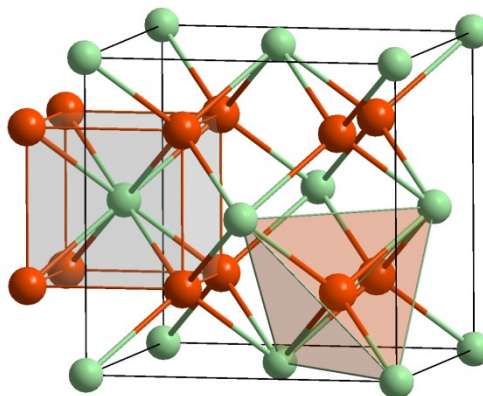


Abbildung 14: CeO_2 fcc Einheitszelle: Die Ceratome sind grün und der Sauerstoff ist rot markiert. Adaptiert aus [78]

CeO_2 lässt sich leicht reduzieren. Unter Sauerstoffmangel bei hohen Temperaturen oder in reduzierenden Atmosphären (z. B. in H_2) können Sauerstofffehlstellen entstehen. Dabei werden dem sich sonst kaum ändernden Gitter Sauerstoffatome entnommen. Benachbarte Ceratome ändern dabei ihren Oxidationszustand von 4+ auf 3+. Diese Fehlstellen ordnen sich im Allgemeinen regelmäßig an. Ein Ce_2O_3 Sesquioxid Kristall hat somit

die Struktur eines CeO_2 Kristalls mit regelmäßig angeordneten Sauerstofffehlstellen (siehe Abbildung 15). Die Einheitszelle besteht nun aus acht flächenzentrierten Würfeln (fcc) mit einer leicht vergrößerten Kantenlänge von $a = 0.56 \text{ nm}$ [3,109] .

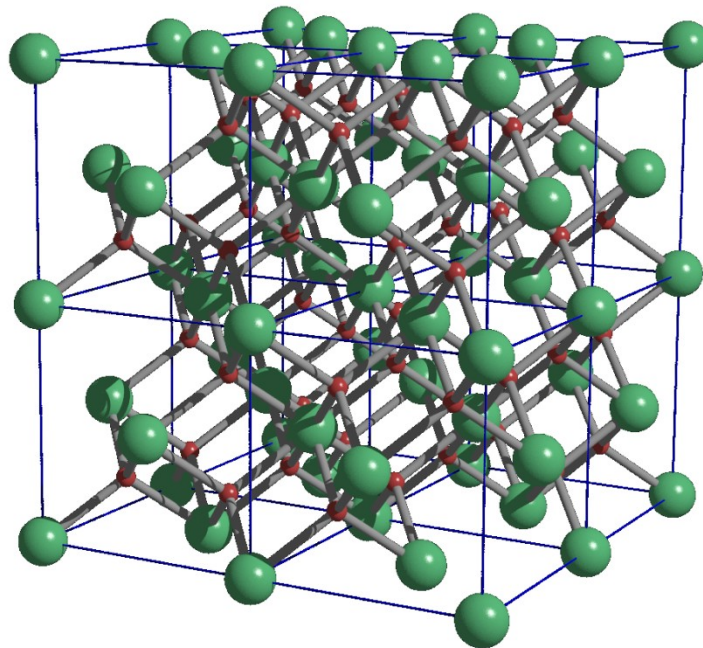


Abbildung 15: Strukturmodell von Ce_2O_3 : Türkise bzw. rote Kugeln repräsentieren Cer- bzw. Sauerstoffatome. Erstellt unter Benutzung von [110]

Die dichtgepackteste Fläche des CeO_2 -Kristalls ist die (111)-Ebene (siehe Abbildung 16). Sie stellt laut DFT-Rechnungen auch die stabilste Oberfläche dar, gefolgt von (110)- und einer modifizierten (100)-Oberfläche [111,112,113] . Die (111)-Oberfläche zeigt außer einer leichten Kontraktion des Abstandes der obersten Sauerstofflage zu der folgenden Cerlage kaum eine Rekonstruktion [111,112] . Es handelt sich hierbei um eine Typ 2-Oberfläche nach Tasker [114] : Die doppelt geladene Kationenlage (hier: Ce^{4+}) wird oben und unten von zwei einfach geladenen Anionenlagen (hier: O^{2-}) umgeben. In dieser Gruppierung wird das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche null. Es bilden sich Trilagen aus, die jeweils einen Abstand von $3,1 \text{ \AA}$ ($0,31 \text{ nm}$) haben. Im Folgenden werden diese einfachheitshalber Lagen genannt.

CeO_2 besitzt eine große Bandlücke von 6 eV [115] . Die Untersuchung der Oberflächen von CeO_2 -Einkristallen mit Methoden, bei denen eine gute elektrische Leitfähigkeit nötig ist, gestaltet sich schwierig. Die Leitfähigkeit kann durch hohe Temperaturen mit den dabei entstehenden Ladungsträgern (Sauerstoffdefekte, ‚freie‘ Elektronen und Löcher) gesteigert werden. Ebenso ist es möglich, durch Dotieren die Anzahl der freien Ladungsträger zu erhöhen [3] . Diese Problematik lässt sich durch die Präparation von dünnen

CeO₂(111)-Filmen auf leitenden Substraten umgehen. Derart präparierte Proben erlauben die Nutzung vielfältiger Methoden der Oberflächenanalyse.

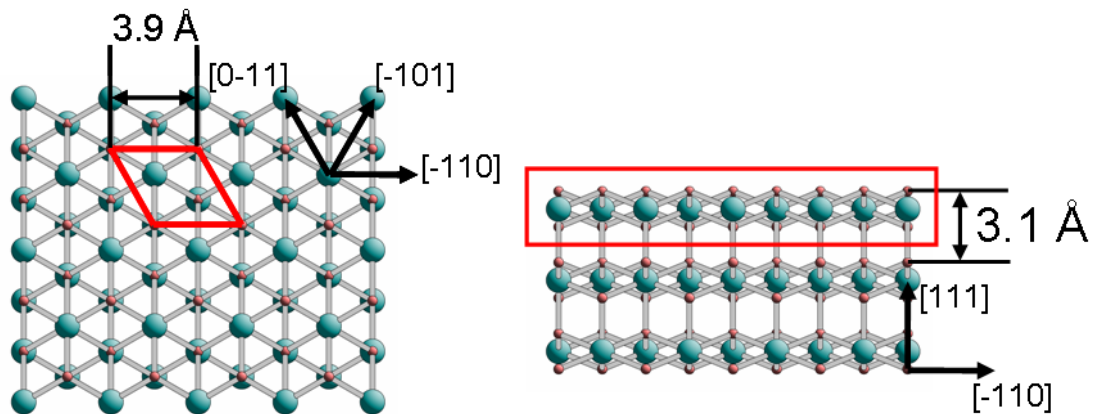


Abbildung 16: Strukturmodell der nicht rekonstruierten CeO₂(111)-Oberfläche: Türkise bzw. rote Kugeln repräsentieren Cer- bzw. Sauerstoffatome. (links) Draufsicht; (rechts) Seitenansicht in [-211]-Richtung; erstellt unter Benutzung von [116]

Amorphe CeO₂-Filme wurden bisher auf Si [117,118,119,120,121], Ge [122], LaAlO₃ [123], Au [123], Pd [69,123], Al₂O₃ [123,124], Ru [71], Ni [71,125], Pt [126,127], SrTiO₃ [128], Re(0001) [129] präpariert. Das deutlich anspruchsvollere Wachsen kristalliner CeO₂(111)-Filme ist bisher auf den Substraten Pt(111) Ru(0001) Rh(111) [65], Cu(111) [66], Cu₃Au(111) [67] gelungen. Nur bei wenigen der oben genannten Systeme wurde die Güte der Filme mittels STM untersucht. Bei Pt [68], Pd [69] und Cu [70] wurden mögliche Legierungsbildungen diskutiert.

Mullins et al. stellte eine Präparationsanleitung für CeO₂(111)-Filme auf Ru(0001) vor [71]. Die Qualität dieser Filme konnte von Jungling Lu durch kleine Variationen in den Präparationsparametern noch verbessert werden [72]. Es zeigte sich, dass die Präparation nicht zuverlässig reproduzierbar ist und Filme zum Teil nur kleine Terrassen und tiefe Löcher aufweisen. Eine Ursache für das schlechte Lagenwachstum liegt in dem großen Unterschied (44%) zwischen der Gitterkonstante von CeO₂(111) (3,9 Å) und Ru(0001) (2,7 Å). Ceroxid versucht die Grenzfläche zwischen sich und dem Rutheniumsubstrat so gering wie möglich zu halten und wächst dreidimensional im sogenannten Volmer-Weber-Wachstum. Blum et al. entwickelten ein Rezept für das Wachstum eines CeO₂(111)-Films auf Cu₃Au(111) [67]. Dabei wird durch tiefe Temperaturen am Anfang der Präparation die Mobilität des Ceroxids stark verringert, sodass sich ein geschlossener Film ausbilden kann. Durch die Kombination der Rezepte von Mullins und Blum gelang es, eine einfache und

vor allen Dingen zuverlässig reproduzierbare Wachstumsanleitung zu entwickeln, die leicht auf andere Versuchskammern übertragbar ist.

3.2 Präparation

Wichtig für die Präparation ist eine sauerstoffreiche Unterlage. Deshalb ist es nötig, durch das Anbieten von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (600 K) eine Ru(0001)-O(2x2) auf dem Rutheniumeinkristall zu erzeugen (siehe Abbildung 17 links). Diese Oberflächenrekonstruktion durch Sauerstoffadsorption wurde in der Literatur ausgiebig behandelt [130,131,132] .

Der mit Sauerstoff bedeckte Rutheniumeinkristall sollte dann auf ca. 100 K abgekühlt werden, um die Mobilität der aufzudampfenden Ceratome zu reduzieren und dreidimensionales Wachstum zu verhindern. In Sauerstoffumgebung von ca. 10^{-6} mbar wird Cer bei einer Verdampfungsrate von 8 Lagen / h aufgedampft. Bedeckt Cer die Rutheniumkristalloberfläche vollständig (Richtwert: 30 min bzw. 4 Lagen), wird die Temperatur auf ca. 700 K erhöht, um für das weitere Wachstum die Oxidation der Ceratome zu gewährleisten. Bei konstanter Temperatur kann nun je nach Bedarf (weitere 30 min für einen 8 Lagen dicken Film) weiteres Cer aufgedampft werden. Anschließend wird, ebenfalls in Sauerstoff, die Temperatur der Probe auf 980 K für ca. 15 min erhöht, um den Film vollständig zu oxidieren und auszuheilen.

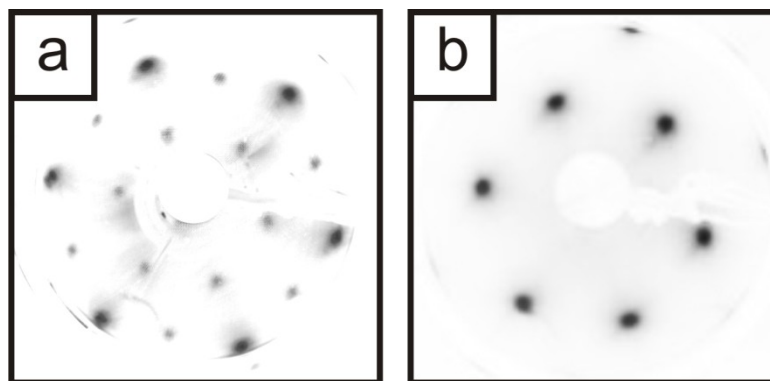


Abbildung 17: LEED-Messung bei einer Beschleunigungsspannung $U_B = 60$ eV an (a) Ru(0001)-(2x2)O und (b) CeO₂(111)/Ru(0001); Die beobachtete p(2x2) in (a) entsteht aus der Überlagerung dreier p(2x1)-Domänen.

Bei ausreichender Schichtdicke sind (1x1)-Reflexe des Rutheniumkristalls nicht mehr zu erkennen. Statt dessen sind nach einer erfolgreichen Präparation im LEED (siehe Abbildung 17) ausschließlich die Beugungsreflexe einer (1,4x1,4) im Bezug zu den (1x1)-

Reflexen des Rutheniumkristalls sichtbar. Die Position dieser Reflexe entspricht in etwa dem Verhältnis zwischen dem Gitterabstand von $\text{CeO}_2(111)$ und $\text{Ru}(0001)$.

3.3 Die Struktur der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche

Rastertunnelmikroskopieaufnahmen bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 18) zeigen einen geschlossenen Film mit bis zu über 180 nm großen Terrassen. Auf diesen sind Inseln, Vertiefungen oder Täler sowie Domänengrenzen zu erkennen. Je nach Präparation kann die Morphologie leicht unterschiedlich ausfallen (vgl. Abbildung 18 links und rechts).

Die Insel- und Terrassenkanten mit einer Höhe von 3 Å sind entlang niedrig indizierter Richtungen eines hexagonalen Gitters. Die somit einlagigen (d. h. dreilagigen, siehe Abschnitt 3.1) Inseln sind Sechsecke, bei denen drei Kanten ähnlich lang und die jeweils gegenüberliegenden Kanten in einem bestimmten Verhältnis (siehe unten) kürzer sind. Sie haben folglich die Form abgestumpfter gleichseitiger Dreiecke. Die ähnlich gestalteten, eine Lage tiefen Täler sind um 180° gedreht angeordnet. Die in Abbildung 18 erkennbaren leicht erhellten Linien markieren Domänengrenzen. Auf den unterschiedlichen Domänen ändert sich die Orientierung der Inseln und Täler. In atomar aufgelösten Bildern (siehe Einschub in Abbildung 18) ist eine hexagonale Struktur erkennbar. Bei Raumtemperatur geben STM-Aufnahmen die wahre Oberflächenstruktur durch einen meist unbekannten Drift leicht verzerrt wieder (siehe Kapitel 2.5). Gerade bei starker Vergrößerung und langsamer Scangeschwindigkeit wird dieser hauptsächlich für Abstände senkrecht zu Scanrichtung relevant. Bei Messungen des Gitterabstandes nahezu parallel zur Scanrichtung ergibt sich ein Wert von ca. 3,9 Å.

Bei der Betrachtung des Strukturmodells der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (siehe Abbildung 19 a) bieten sich folgende Richtungen als mögliche Inselkanten an: (rot) $[-211]$ und äquivalente Richtungen sowie (blau) $[-110]$ und äquivalente Richtungen. Bei einem Schnitt in die $[-211]$ -Richtung weisen die gegenüberliegenden Kanten die gleiche Struktur auf (siehe Abbildung 19 b); bei einem Schnitt in $[-110]$ -Richtung haben die gegenüberliegenden Kanten eine andere Struktur (siehe Abbildung 19 c). Die Beobachtung unterschiedlich langer Kanten der Inseln in den STM-Abbildungen lässt auf einen Schnitt in $[-110]$ -Richtung schließen.

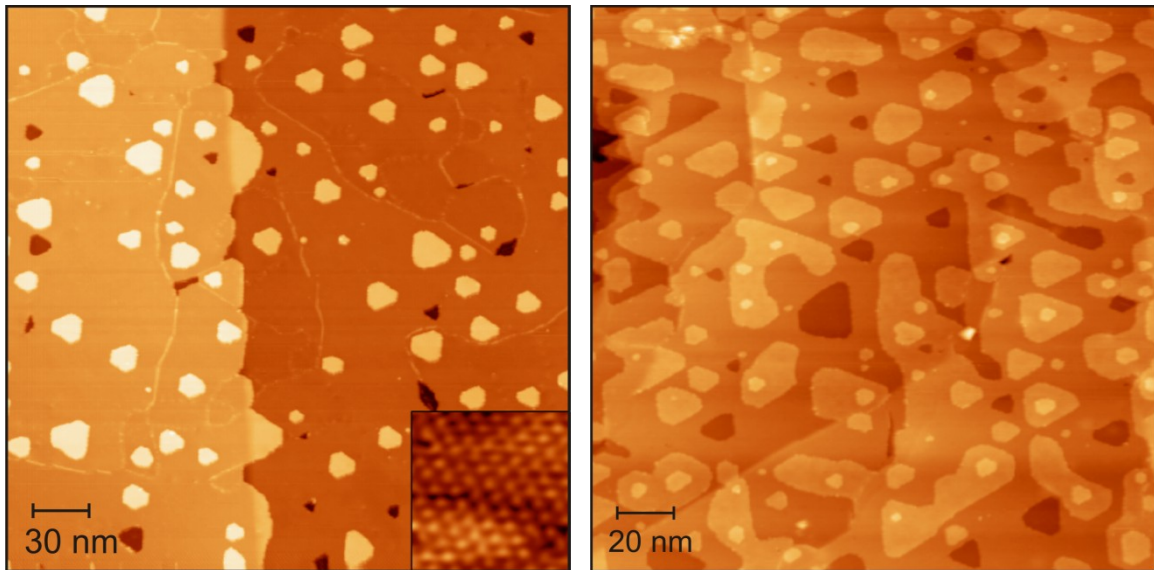


Abbildung 18: STM-Aufnahmen von $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ bei 300 K: (links): $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $U = 3,0 \text{ V}$, $I = 0,02 \text{ nA}$; (rechts): $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $U = 3,1 \text{ V}$, $I = 0,01 \text{ nA}$; Einschub: $3 \times 3 \text{ nm}^2$, $U = 1,4 \text{ V}$, $I = 0,17 \text{ nA}$

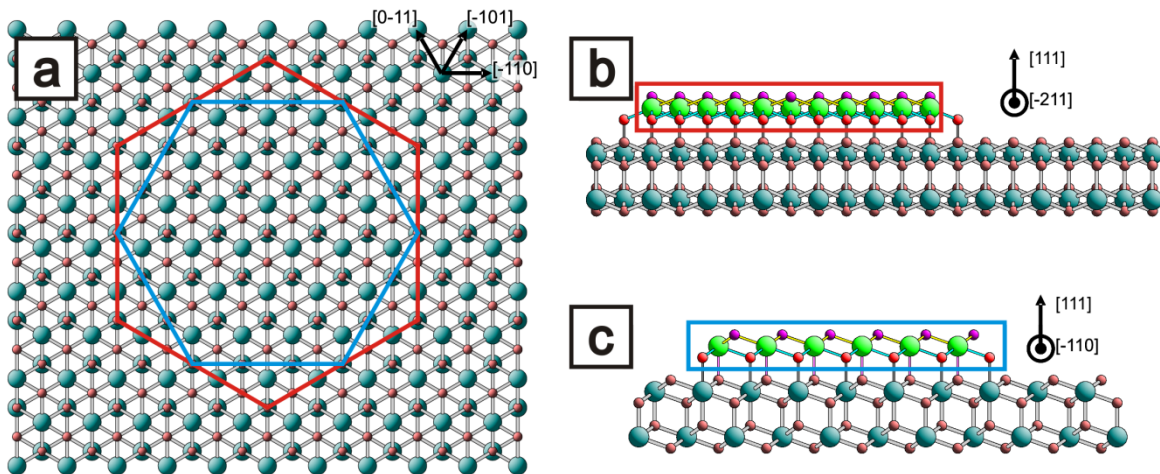


Abbildung 19: Strukturmodell für die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche: Türkise bzw. grüne Kugeln symbolisieren Ceratome der Unterlage bzw. der Insel. Kleine rosa, rote bzw. lila Kugeln symbolisieren Sauerstoffatome der Unterlage, der zweiten Sauerstofflage der Insel bzw. der obersten Sauerstofflage der Insel. (a) Draufsicht: rot – Schnitte für eine sechskantige Insel in $[-211]$ und äquivalente Richtungen, blau – Schnitte für eine sechskantige Insel in $[-110]$ und äquivalente Richtungen; Seitenansicht für eine Insel mit Stufenkanten entlang (b) der $[-211]$ -Richtung und (c) der $[-110]$ -Richtung; erstellt unter Benutzung von [116]

DFT-Rechnungen von M. Branda et al. bestätigen diese Kantenrichtung [133]. In Abbildung 20 ist ein Strukturmodell einer Insel auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche dargestellt. Die Seitenansicht offenbart die verschiedenen Strukturen der gegenüberliegenden

Kanten. Bei genauerer Betrachtung lassen sich an den Inselkanten (110)- bzw. (100)-Facetten erkennen. Da laut Berechnungen [111,112,113] die (110)-Oberfläche stabiler als die (100)-Oberfläche ist, sollten die jeweils längeren Kanten die (110)-Facetten aufweisen. Diese Annahme bestätigen Torbrügge et al., die die (111) Oberfläche eines CeO_2 -Einkristalls unter Einsatz eines Atomkraftmikroskops (AFM) untersuchten [134]. Allerdings ist das dort angegebene Längenverhältnis von langer (110)-Facettenkante zu kurzer (100)-Facettenkante von nur $1,09 \pm 0,14$ sehr viel kleiner als das hier beobachtete Verhältnis von $1,8 \pm 0,1$. Diese Diskrepanz kann der unterschiedlichen Präparation der (111)-Oberfläche zugeschrieben werden, sodass die gemessenen Verhältnisse nicht dem Gleichgewichtszustand bei Raumtemperatur in UHV entsprechen. Konsistent ist die Bevorzugung der (110)-Facette gegenüber der (100)-Facette. Die daraus folgende Orientierung der Inseln ist ebenfalls konsistent mit der Orientierung der Vanadiumoxidtrimere, deren Struktur durch DFT-Rechnungen überprüft wurde (siehe Kapitel 0). Im Folgenden werden die Kanten mit (110)- bzw. (100)-Facetten einfachheitshalber (110)-Kanten bzw. (100)-Kanten genannt. Die genaue Struktur der Kanten ist, wegen möglicher Rekonstruktionen, durch diese einfache Betrachtung nicht zu ermitteln. So bleibt insbesondere für die (100)-Kante die Frage offen, wie und wie viele Sauerstoffatome dort angeordnet sind: Die (100)-Oberfläche ist wegen eines nicht verschwindenden Dipols senkrecht zur Oberfläche instabil und kann laut DFT-Rechnungen nur durch das Entfernen jedes zweiten Sauerstoffatoms der obersten Lage stabilisiert werden [111]. Trifft dies auch für die kleine Fläche der (100)-Kante zu, müsste das Sauerstoffatom der obersten und/oder zweiten Sauerstofflage entfernt werden. Dies könnte zu weiteren Rekonstruktionen führen. In Abhängigkeit von der Anzahl der Sauerstoffnachbaratome eines Ceratoms kann sich dessen Oxidationszustand ändern. Dies hätte eventuell erheblichen Einfluss auf mögliche Adsorptionsplätze und aktive Zentren. Während im dargestellten Modell ein Ceratom im Inneren des Films 8 Sauerstoffnachbaratome besitzt, haben Ceratome an der Oberfläche 7 und ein Ceratom an einer (110)-Kante nur 6 Nachbarn. Je nach Modell kann ein Ceratom an der (100)-Kante 7, 6 oder 5 Sauerstoffnachbarn besitzen.

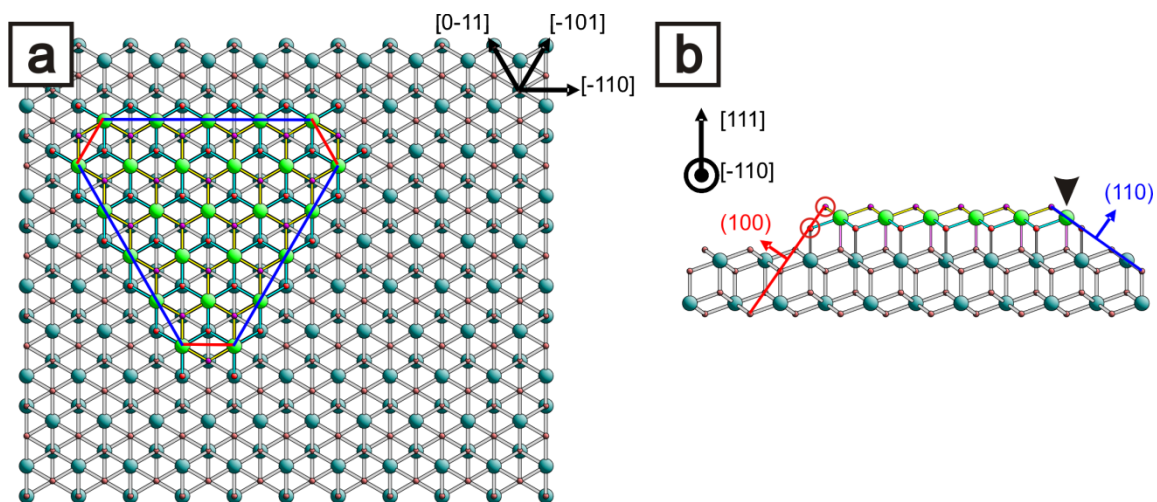


Abbildung 20: Strukturmodell einer Insel auf $\text{CeO}_2(111)$: Türkise bzw. grüne Kugeln symbolisieren Ceratome der Unterlage bzw. der Insel. Kleine rosa, rote bzw. lila Kugeln symbolisieren Sauerstoffatome der Unterlage, der zweiten Sauerstofflage der Insel bzw. der obersten Sauerstofflage der Insel. Rote bzw. blaue Linien markieren (100)-Kanten bzw. (110)-Kanten; (a) Draufsicht; (b) Seitenansicht: Die roten Kreise heben eventuell nicht vorhandene Sauerstoffatome hervor. Der Pfeil zeigt auf ein Ceratom mit nur 6 Nachbarnsauerstoffatomen. erstellt unter Benutzung von [116]

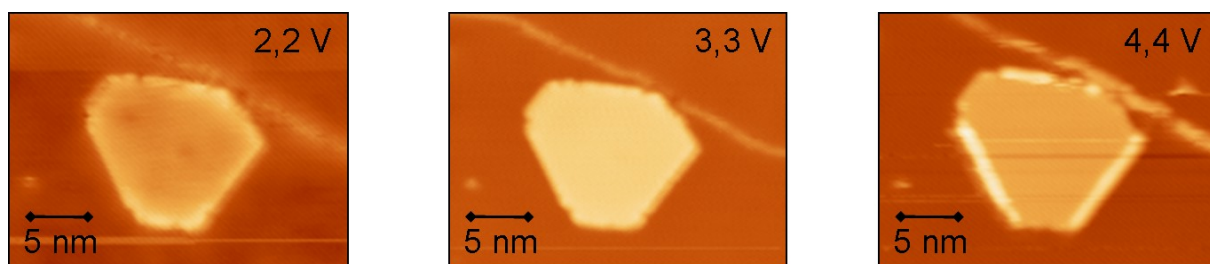


Abbildung 21: STM-Aufnahmen einer Insel auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ bei verschiedenen Tunnelspannungen; links: 2,2 V, mitte: 3,3 V, rechts: 4,4 V

Die meisten Rastertunnelmikroskopieaufnahmen wurden bei einer Tunnelspannung von +3,0 V aufgenommen. Positive Tunnelspannungen bedeuten für das verwendete Omicron VT-STM, dass Elektronen von der negativen Spitze in die geerdete Probe d. h. in unbesetzte Zustände tunneln (siehe Kapitel 2.5). Bei invertierter Polung ist der Tunnelkontakt sehr instabil, sodass keine Aufnahmen gemacht werden können. Das Spannungsfenster ist für stabile Messungen sehr klein. Bei niedrigen Spannungen ist meist kein Tunneln möglich; bei hohen Spannungen können irreversible Veränderungen der Oberfläche die Folge sein. Im zuverlässig messbaren Bereich von 2,0 bis 4,3 V wird in den STM-Aufnahmen ein spannungsabhängiger Bildkontrast sichtbar (siehe Abbildung 21). Ab ca. 4,2 V treten Do-

mängengrenzen und hauptsächlich (110)-Kanten deutlich hervor, während die (100)-Kanten keine Kontraständerung erfahren.

Eine Kontraständerung dieser Art kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann die Bandlücke verringert sein, sodass die Elektronen von der STM-Spitze in zusätzliche unbesetzte Banden tunneln können. Zum anderen können Feldemissionsresonanzen zu einem erhöhten Tunnelstrom führen (siehe Abbildung 11 rechts in Kapitel 2.5). Durch eine lokale Absenkung der Austrittsarbeit oder durch Potenziale an der Oberfläche können diese abgesenkt und damit lokal bei geringeren Spannungen erreichbar werden [135,136]. Ein abweichender Oxidationszustand der Ce-Atome könnte sowohl die Verringerung der Bandlücke als auch eine Absenkung der Austrittsarbeit bewirken.

Wie oben beschrieben, sind die langen (110)-Kanten und die kurzen (100)-Kanten unterschiedlich aufgebaut. Dementsprechend könnte durch unterschiedliche Koordination der Ceratome deren Oxidationszustand verschieden sein. Es ist auch möglich, dass an der (110)-Kante Sauerstoffdefektstellen leichter zu erzeugen sind. Für die erste Annahme spricht, dass die Ceratome an der (110)-Kante nur mit 6 Sauerstoffnachbaratomen verbunden sind, während die auf der Terrasse über 7 Sauerstoffnachbaratome verfügen. Besäßen die Ceratome der (100)-Kante ebenso 7 Sauerstoffnachbaratome, könnte dies den unterschiedlichen Kontrast erklären: Die Ceratome der (110)-Kante könnten im Gegensatz zu denen der (100)-Kante den Oxidationszustand $3+$ einnehmen. In [133] wurde unter anderem die Partialladung („Bader charge“) für Stufenkanten in $[-110]$ -Richtung berechnet. Demnach sind dort zwar geringere Ladungen als auf der Terrasse und im Inneren möglich ($+2,14\text{ e}$ vs. $+2,3\text{ e}$ und $+2,4\text{ e}$), allerdings sind diese immer noch höher als für Ce^{3+} in Ce_2O_3 -Kristallen ($+2,0\text{ e}$), sodass die Ceratome der (110)-Kante nicht als Ce^{3+} Ionen bezeichnet werden. Vorläufige, bisher unveröffentlichte DFT-Rechnungen der Arbeitsgruppe von K. Neyman deuten darauf hin, dass Ce-Atome der (110)-Kante an sich keinen erhöhten Kontrast zeigen [137]. In den STM-Aufnahmen (Abbildung 21) ist zu erkennen, dass die obere (110)-Kante bei höherer Spannung ($\sim 4,4\text{ V}$) nicht über die ganze Länge einen höheren Kontrast aufweist. Dies könnte bedeuten, dass Ce^{3+} dort nicht per se vorhanden sein muss. Eventuell sind an den (110)-Kanten sehr leicht Sauerstoffdefektstellen zu erzeugen, die dann für den erhöhten Kontrast verantwortlich sind. Berechnungen zeigen, dass an (110)-Oberflächen Sauerstoffdefekte eher wahrscheinlich sind und eine entscheidende Rolle für die CO-Oxidation spielen können [138,139]. Für eine abschließende Klärung sind STS-Messungen, die zurzeit an einem Tieftemperatur STM in der Abteilung von

J. Jerratsch durchgeführt werden und DFT-Berechnungen der Arbeitsgruppe K. Neymans, abzuwarten.

3.4 XP-Spektren von CeO₂(111)-Film / Ru(0001)

Abbildung 22, Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen Spektren der Ce 3d-, Ce 4d- und Ce 4f-Region, die am BESSY aufgenommen wurden. Die Spektren entsprechen den in der Literatur publizierten Spektren für stöchiometrisches CeO₂ [128,140,141]. Mit Ausnahme des Ce 4f-Spektrums, dessen Intensität nur durch den Anteil an Ce³⁺-Ionen mit einfach besetztem Ce 4f-Band bestimmt wird, sind die XP-Spektren von Ceroxid durch umfangreiche inter- und intraatomare Ladungstransfers in Verbindung mit Spin-Bahn-Aufspaltung sehr komplex. In den Spektren sind Anteile von Ce⁴⁺ und Ce³⁺ enthalten. Die relativen Anteile bestimmen die Form der Spektren. Daher ist es theoretisch möglich, anhand der Spektren den Anteil an Ce³⁺ zu bestimmen. Ein Verständnis für die Entstehung der einzelnen Signale ist für eine genaue Analyse der Spektren notwendig.

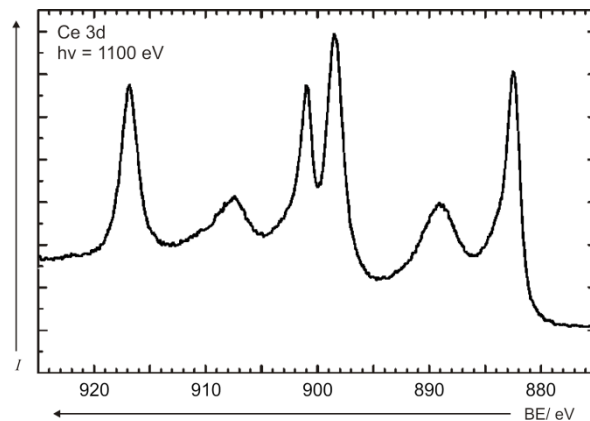


Abbildung 22: PE-Spektrum der Ce 3d-Region von CeO₂(111)/Ru(0001)

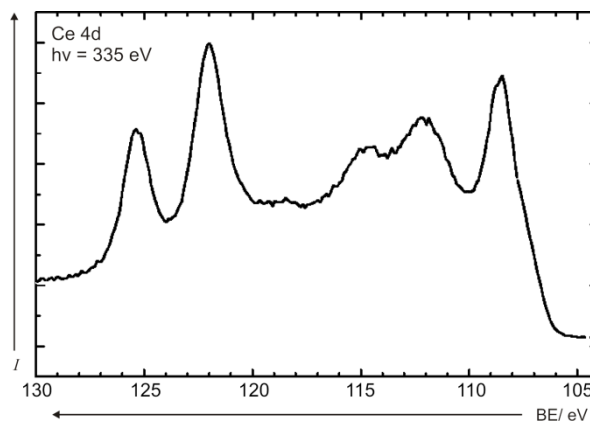


Abbildung 23: PE-Spektrum der Ce 4d-Region von CeO₂(111)/Ru(0001)

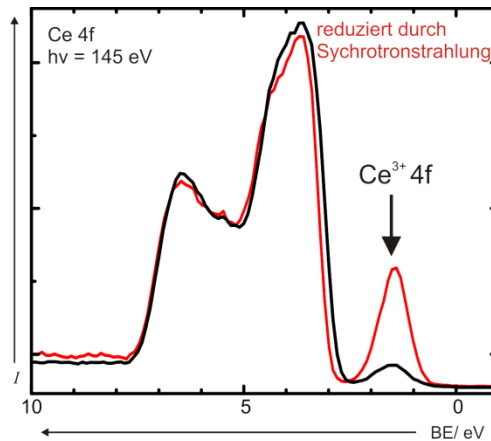


Abbildung 24: PE-Spektrum der Ce 4f-Region von $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$; rot - nach der Reduktion durch Synchrotronstrahlung

Seit den siebziger Jahren des vorherigen Jahrhunderts wecken die komplizierten XP-Spektren von Lanthaniden das Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft [142]. Schon damals wurde zur Interpretation, insbesondere der 3d-Spektren, ein Ladungstransfer zwischen besetzten O 2p- und den unbesetzten Ce 4f-Schalen in Erwägung gezogen. In den achtziger Jahren präsentierten Kotani et al. Rechnungen, die die Satellitenstruktur der 3d-Spektren mithilfe eines Ladungstransfers von einem oder zwei Elektronen aus dem Valenzband (O 2p) in das vorher unbesetzte Ce 4f-Band erklären [143,144]. In dieser Arbeit wurde angenommen, dass die folgende Anfangs- und Endkonfigurationen kombiniert mit Spin-Bahn-Aufspaltung die Ursache für die beobachtbare Satellitenstruktur wären (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration der Anfangs- und Endzustände des Photoelektronenprozesses sowie die Signalbezeichnungen aus dem Graph der Abbildung 25 und aus [142]

| Anfangskonfiguration | Endkonfiguration | Signalbezeichnung: Graph / aus [142] |
|----------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| $\text{Ce}^{4+} 3d^{10}4f^0 V^n$ | $3d^9 4f^2 V^{n-2}$ | $\text{Ce}^{4+} 4f^0 / u''', v'''$ |
| $\text{Ce}^{4+} 3d^{10}4f^0 V^n$ | $3d^9 4f^1 V^{n-1}$ | $\text{Ce}^{4+} 4f^1 / u'', v''$ |
| $\text{Ce}^{4+} 3d^{10}4f^0 V^n$ | $3d^9 4f^0 V^n$ | $\text{Ce}^{4+} 4f^2 / u, v$ |
| $\text{Ce}^{3+} 3d^{10}4f^1 V^n$ | $3d^9 4f^2 V^{n-1}$ | $\text{Ce}^{3+} 4f^1 / u', v'$ |
| $\text{Ce}^{3+} 3d^{10}4f^1 V^n$ | $3d^9 4f^1 V^n$ | $\text{Ce}^{3+} 4f^2 / u_0, v_0$ |

In der Literatur wurden mehrere Verfahren angewendet, um den Anteil an Ce^{3+} anhand der Ce 3d-XP-Spektren zu berechnen. Eine Möglichkeit ist die alleinige Betrachtung des $\text{Ce } 3d_{3/2} 4f^0$ -Signals, weil es nicht von Ce^{3+} -Anteilen gestört wird [145,146]. Allerdings berichtet Kotani et al., dass dieses nicht linear mit dem Ce^{3+} -Anteil fällt [143]. Eine

weitere Möglichkeit besteht in der kompletten Entfaltung des Ce 3d-Spektrums: Die in Tabelle 1 aufgelisteten Signale entsprechen zehn Kurven mit jeweils drei Parametern. Dieser große Parameterraum lässt sich mithilfe physikalischer Überlegungen einschränken. So sollten die durch Spin-Bahn-Kopplung in Beziehung stehenden $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Signale in etwa ein Intensitätsverhältnis von 3:2 und eine ähnliche Halbwertsbreite aufweisen. Außerdem besitzt die Spin-Bahn-Aufspaltung für alle Übergänge einen festen Wert.

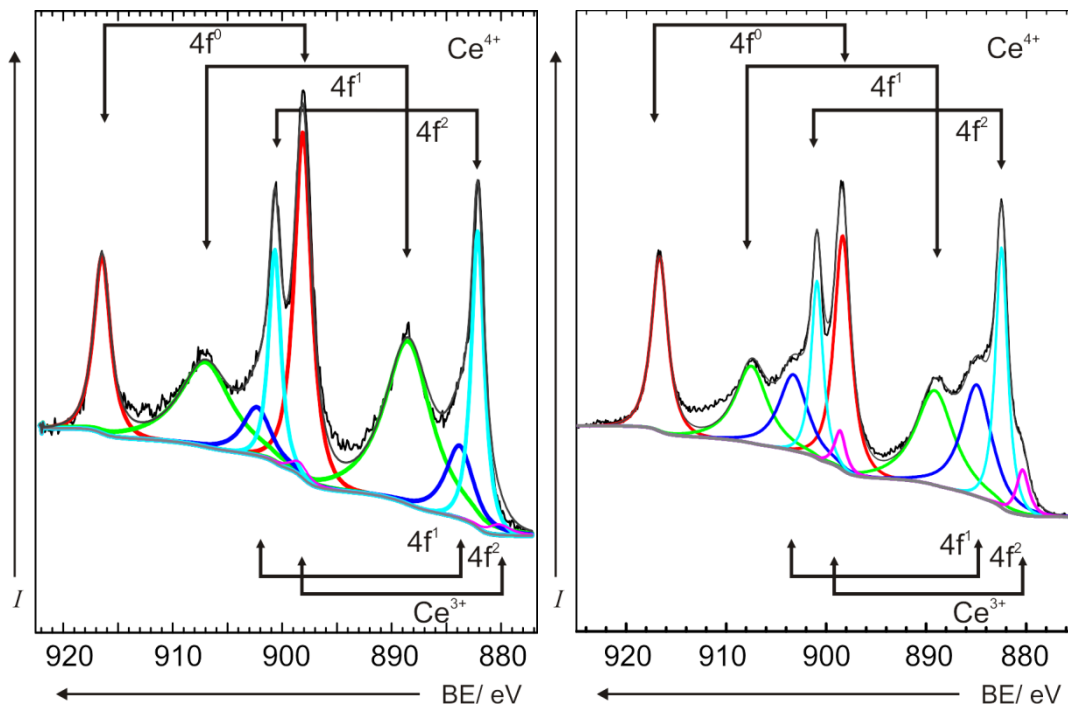


Abbildung 25: Kurvenanpassung der PE-Spektren des (links) vollständig oxidierten und (rechts) teilweise reduzierten CeO₂-Films durch 10 Signale (siehe Tabelle)

In der Praxis zeigt sich, dass eine perfekte Anpassung gerade durch die genannten Beschränkungen schwierig ist. Die theoretischen Betrachtungen von Kotani et al. [143,144], die die Grundlage für die Kurvenanpassung bildet, können das Spektrum nicht vollständig erklären [147] (siehe Abschnitt 3.5). Die Kurvenanpassung erfährt zusätzliche Komplexität aufgrund eines nicht eindeutigen Untergrundabzugs (hier Tougaard-Untergrund). Infolgedessen ergeben sich besonders für kleine Signale (z. B. von Ce³⁺-Anteilen) weiterhin große Spielräume. Daher kann die Ce³⁺-Konzentration nur geschätzt werden. Als obere Schranke wurde der Ce³⁺-Anteil der CeO₂(111)-Oberfläche auf 10% geschätzt.

Um den Film zu reduzieren, wurden in der Literatur mehrere Möglichkeiten erwähnt. Zum einen kann ein nichtstöchiometrischer Film durch die Präparation bei geringen Sauerstoffdrücken [71] hergestellt werden. Stöchiometrische Filme können durch Sputtern [126,128,140,148], Hochtemperaturbehandlung in UHV [69,126,129,140], hochenergeti-

sche Strahlung, ESD (Elektronenstimulierte Desorption) [149] oder chemisch mittels H_2 [126,140,141] oder Methanol [150] reduziert werden.

Die Reduktion von 1,5 Lagen starken $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen durch ESD mithilfe einer LEED-Apparatur [149] wurde für die in dieser Arbeit verwendeten ca. 8 Lagen starken Filme nicht beobachtet. Von den verwendeten Verfahren scheint das Sputtern den größten Effekt aufzuweisen [126,128,140,148] ; dieser zerstört allerdings irreversibel die Oberfläche. Die Exposition zu H_2 erscheint ähnlich effektiv wie Heizen im UHV [140] . Um die Gefahr möglicher Verunreinigungen gering zu halten, wurde die Probe zur Reduktion der Filmoberfläche im UHV erhitzt. Die Reduzierbarkeit ist stark von der Morphologie der Probe abhängig. Während Ceroxidfilme erst bei minutenlangem Heizen auf 1000 K sichtbare Reduktionen in Ce 3d-XP-Spektren zeigen [129] , sind Ceroxidnanopartikel schon durch längere Lagerung in UHV bei Raumtemperatur reduzierbar [151] (siehe Kapitel 5). Daneben hat auch das Substrat Einflüsse auf die Reduktion des Films bei Temperatureinwirkung [70,152] .

Die nach unserer Präparationsanleitung (siehe Abschnitt 3.2) gewachsenen Filme wurden zur teilweisen Reduktion in UHV auf 980 K erhitzt. Selbst nach 30 min war im Ce 3d-XP-Spektrum (gemessen mit einer klassischen Röntgenquelle) keine Veränderung zu erkennen. Auch die Ce 4d-Region blieb unverändert. Es konnte jedoch eine geringe Verschiebung der Bindungsenergie des O 1s Signal um +0,2 eV nachgewiesen werden. Dies wurde schon von Mullins et al. für gesputterte $\text{CeO}_2(001)$ -Kristalle und polykristallines Cer(III)-Oxid beobachtet [128] . In Experimenten am BESSY konnte das Ce 4f-Signal ausgewertet werden. Hier zeigt sich schon durch die für die Messung verwendete hochenergetische konzentrierte Synchrotronstrahlung ein Reduktionseffekt, weshalb für Messungen am BESSY die Probe ständig bewegt wurde, um die Strahlendosis pro Fläche gering zu halten. Durch extensives Heizen eines dicken Films (~ 13 nm) konnte dieser relativ stark reduziert werden. Durch Kurvenanpassung wurde eine Ce^{3+} -Konzentration von 28 % festgestellt. Die Informationen über die Signalpositionen der Kurvenanpassung des oxidierten und reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Films wurden später zur Bestimmung der Ce^{3+} -Konzentration der Ceroxidnanopartikel verwendet (siehe Kapitel 5).

Anhaltendes Erhitzen der Filme in UHV führt zu Veränderungen in der Morphologie der Filme: STM-Aufnahmen zeigen die Entstehung tiefer Löchern bis zum Rutheniumeinkristall, daher wurden in weiteren Experimenten mildere Prozeduren verwendet.

3.5 Theoretische Erklärung der Ce 4s- und 5s-Spektren

Die oben zur Bestimmung der Ce^{3+} -Konzentration verwendete Aufschlüsselung des Ce 3d-Spektrums basierte auf theoretischen Rechnungen von Kotanis et al. [143,144]. In deren Rechnungen war das Koppeln der O 2p-Zustände nur an Ce 4f-Zuständen erlaubt. Die Anpassung an experimentell bestimmte Ce 3d-Spektren wurde durch das Verändern von Parametern der Rechnung erreicht. Für Ce 4d Spektren kann das verwendete Modell keine ausreichende Übereinstimmung liefern [143,144]. Bagus et al. konnten mit einer parameterfreien Berechnung der Ce 4s- und 5s-XP-Spektren zeigen, dass für eine korrekte Interpretation der Spektren auch ein Ladungsaustausch des O 2p- mit dem Ce 5s- und 5d-Orbital sowie so genannte „frustrierte Auger Konfigurationen“ – FAC berücksichtigt werden müssen [147].

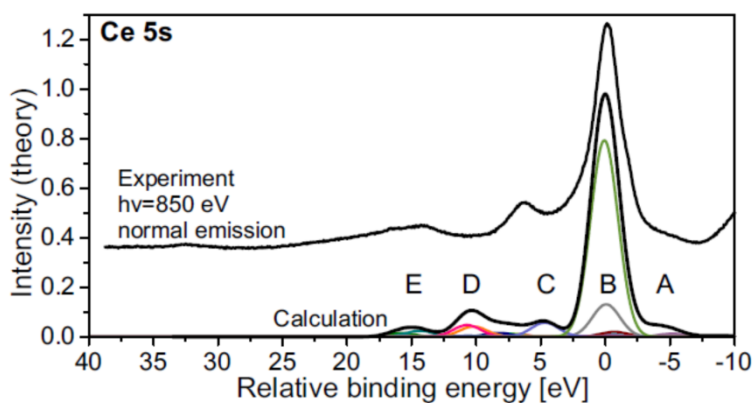


Abbildung 26: Berechnetes und experimentell gewonnenes PE-Spektrum von Ce 5s; Die X-Achse zeigt die Verschiebungen in eV zum Hauptsignal bei 37 eV an [147].

Tabelle 2: dem jeweiligen Signal zugeordnete (Änderung der) Besetzung der (O 2p-) Cer-Orbitale nach der Photoionisation des Ce 5s-Elektrons und dessen relative Bindungsenergie; Elektronenkonfiguration von Ce^{4+} im Anfangszustand: $[\text{Kr}].4d^{10}.5s^2.5p^6.5d^0.4f^0$; aus [147]

| Signal | E_{rel} (eV) | N(5s) | N(5p) | N(5d) | N(4f) | $\Delta N(\text{O } 2p)$ |
|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|
| A Shake-down | -5,3 | 1,99 | 5,01 | 0,62 | 0,37 | -0,98 |
| B Hauptsignal | -0,1 | 1,89 | 5,10 | 0,78 | 0,12 | -0,89 |
| | +0,0 | 1,35 | 5,58 | 0,25 | 0,12 | -0,29 |
| C Shake-up | +4,6 | 1,94 | 4,15 | 0,94 | 0,01 | -0,04 |
| D Shake-up | +10,1 | 1,85 | 4,31 | 0,94 | 0,04 | -0,13 |
| | +10,6 | 1,37 | 5,26 | 0,60 | 0,42 | -0,66 |
| E Shake-up | +14,3 | 1,03 | 5,95 | 0,99 | 0,03 | -0,99 |

Als Vergleich zu den Rechnungen wurden Photoelektronenspektren dieser Regionen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung am BESSY aufgenommen (siehe Abbildung 26 und

Abbildung 27). Die 4s- und 5s-Spektren wurden ausgewählt, da hier keine Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigt werden muss. Die 3s- oder gar 2s- und 1s-Spektren sind mit der gewählten Experimentieranordnung aufgrund der hohen Ionisierungsenergien nicht zugänglich.

Die Rechnungen wurden an einem umschlossenen CeO_8 -Cluster durchgeführt. Anders als in Kapitel 2.3 wurde keine Hartree-Fock-Näherung verwendet, sondern die Wellenfunktionen mittels Konfigurations-Wechselwirkungen („configuration interaction“ - CI)-Methode berechnet.

Die Berechnungen für das theoretische Ce 5s-XP-Spektrum beinhalten atomaren und interatomaren Ladungstransfer für CeO_2 . Für die Endkonfiguration ergibt sich eine Umverteilung von Ladungen der $5s^1 5p^6$ Konfiguration in die 5s-, 5p- und 5d-Orbitale. Besonderen Einfluss haben sogenannte frustrierte Augerkonfigurationen (FAC). Hierbei füllt ein 5p-Elektron das energetisch tiefer liegende 5s-Orbital wieder auf, wobei gleichzeitig ein zweites 5p-Elektron in das 5d-Orbital befördert wird. Tabelle 2 zeigt die Besetzung der Cer- und Sauerstofforbitale der Endkonfiguration für verschiedene Satelliten.

Die Berechnungen zeigen, dass der Anteil von Konfigurationen mit doppeltem Ladungsaustausch für das 5s-Spektrum vernachlässigbar ist und nur für das 4s-Spektrum im geringen Maße zunimmt. Beim 4s-Spektrum verteilt sich mehr Intensität auf die Satellitensignale, die etwas stärker vom Ladungstransfer bestimmt sind. Eine frustrierte Augerkonfiguration analog zu der des 5s-Spektrums ist hier wegen der vollständigen Besetzung des 4d-Orbitals ausgeschlossen. Jedoch ist eine 4f-FAC möglich, bei der ein 4p-Elektron das 4s-Orbital wieder auffüllt und dafür ein 4d-Elektron in das leere 4f-Orbital transferiert wird. Dies führt jedoch nur zu einem sehr schwachen Signal (ungefähr 80 eV über dem Hauptsignal). In Tabelle 3 ist die Besetzung der Cer- und Sauerstofforbitale der Endkonfiguration nach Satellitensignal aufgeschlüsselt angegeben. Hier zeigt sich auch, dass der Ladungstransfer in das 5d-Orbital weniger ausgeprägt ist als für das 5s-Spektrum.

Zusammenfassend lässt sich formulieren, dass für das Verständnis der XP-Spektren von Ceroxid nicht nur inter-, sondern auch intraatomarer Ladungsaustausch berücksichtigt werden muss. Der interatomare Transfer von Ladungen der O 2p-Orbitale ist nicht auf Ce 4f-Orbitale beschränkt. Je nach dem, aus welcher Schale ein Photoelektron entfernt wurde, spielt auch der Ladungsaustausch mit Ce 5d-Orbitalen eine wichtige Rolle. Der Ladungstransfer zum 4f-Orbital ist für Ionisationenzustände innerer Schalen dominant,

während für äußere Schalen der Ladungstransfer in das 5d-Orbital relevant ist. Dies könnte auch das unterschiedliche Verhalten von 3d- und 4d-Spektren erklären [147] .

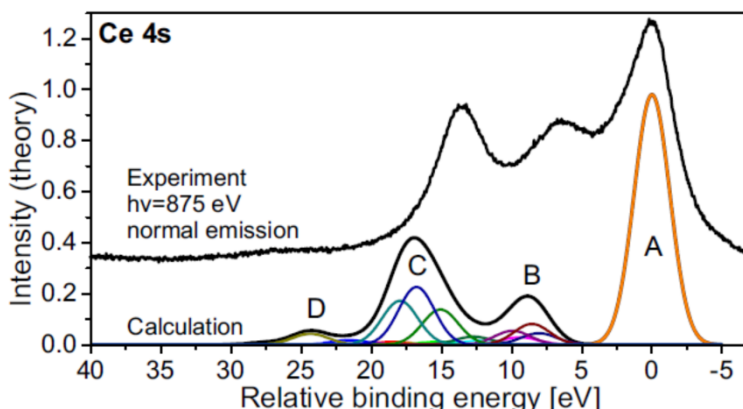


Abbildung 27: Berechnetes und experimentell gewonnenes PE-Spektrum der Ce 4s-Region; Die X-Achse zeigt die Verschiebungen in eV zum Hauptsignal bei 290 eV an. Aus [147]

Tabelle 3: dem Signal zugeordnete (Änderung der) Besetzung der (O 2p-) Cer-Orbitale nach der Photoionisation des Ce 4s-Elektrons und dessen relative Bindungsenergie; Elektronenkonfiguration von Ce^{4+} im Anfangszustand: $[Ar].3d^{10}.4s^2.4p^6.4d^{10}.5s^2.5p^6.5d^0.4f^0$; aus [147]

| Signal | E_{rel} (eV) | N(4s) | N(4p) | N(4d) | N(4f) | N(5d) | $\Delta N(O2p)$ |
|---------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| A Hauptsignal | +0,0 | 1,10 | 5,90 | 9,90 | 0,19 | 0,00 | -0,10 |
| B Shake-up | +8,6 | 1,01 | 5,99 | 9,99 | 1,14 | 0,00 | -1,13 |
| C Shake-up | +16,8 | 1,00 | 6,00 | 10,00 | 1,13 | 0,02 | -1,15 |
| D Shake-up | +24,4 | 1,00 | 6,00 | 10,00 | 0,70 | 0,65 | -1,34 |

3.6 CO-IRAS

Werden bei tiefen Temperaturen einige Langmuir CO angeboten, so zeigen sich Absorptionssignale bei 2355 cm^{-1} , 2340 cm^{-1} und, abhängig von der Defektdichte des Films, bei 2173 cm^{-1} (siehe Abbildung 28 orange). Die ersten beiden Signale können CO_2 (v3 asymmetrische Streckschwingung in der Gasphase 2348 cm^{-1} [153]), das dritte Signal CO (Streckschwingung in der Gasphase 2143 cm^{-1}) zugeordnet werden. Wird in CO-Atmosphäre ein IR-Spektrum aufgenommen, gewinnt das CO-Signal an Intensität, verschiebt sich geringfügig zu geringeren Wellenzahlen und zeigt eine Schulter bei 2163 cm^{-1} (siehe Abbildung 28 rot). Unter UHV verringert sich das CO-Signal wieder und geht zurück auf 2173 cm^{-1} . Gleichzeitig gewinnt das CO_2 Signal bei 2355 cm^{-1} deutlich an Intensität. Nach großen Dosen ($> \sim 100\text{ L}$) zeigt sich eine zusätzliche CO-Bande bei 2129 cm^{-1} (siehe Abbildung 28 braun). Dosierte man direkt geringe Mengen CO_2 , entwickelt sich sofort ein intensives Signal bei 2360 cm^{-1} (siehe Abbildung 28 cyan).

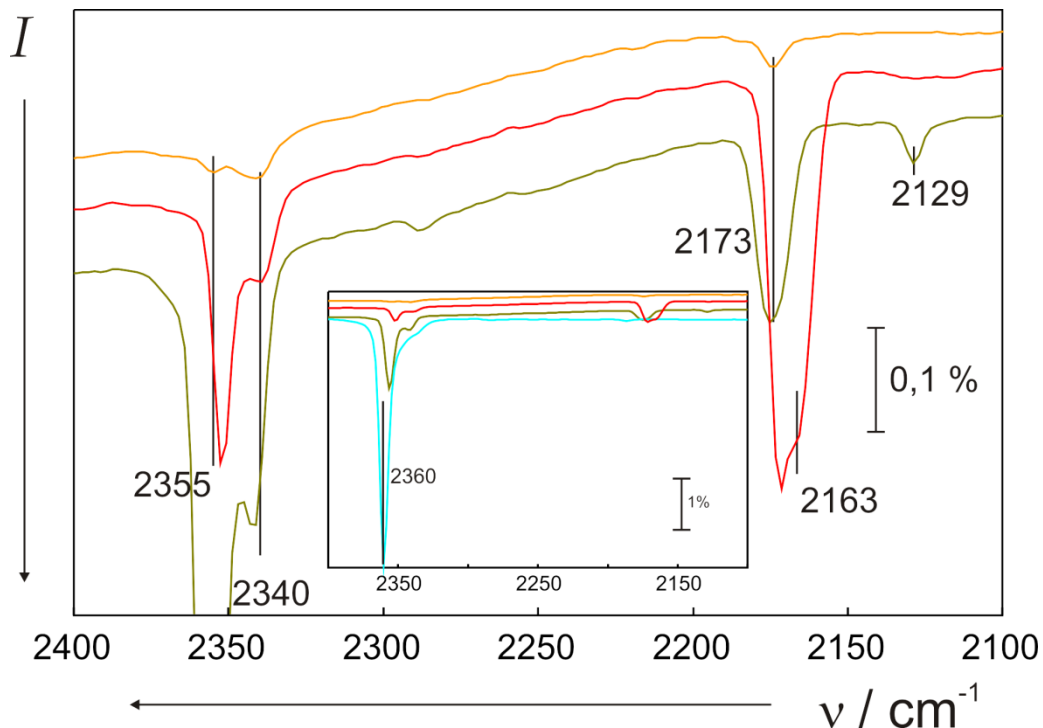


Abbildung 28: IRA-Spektren von CO Adsorption auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ bei 100 K mit steigender CO Dosis: orange – wenige Langmuir, rot – in CO, braun – nach großer CO-Dosis, cyan – nach dem Dosieren weniger Langmuir CO_2

In der Literatur ist die Streckfrequenz von CO auf polykristallinem Ceroxid mit 2168 cm^{-1} angegeben [92,154,155]. Naya et al. [149] berichten für oxidierte und reduzierte $\text{CeO}_2(111)$ -filme/ $\text{Ru}(0001)$ von einem einzelnen Signal bei 2160 cm^{-1} , welches nur in CO-Atmosphäre sichtbar ist und nach dem Evakuieren wieder verschwindet. Li et al. [156] beobachten CO-Signale bei 2177 cm^{-1} und 2156 cm^{-1} an CeO_2 in CO-Atmosphäre (147 – 28 mbar) bei Raumtemperatur, die ebenfalls nach dem Evakuieren wieder verschwinden. Binet et al. [155] finden bei Spektroskopiemessungen an polykristallinem Ceroxid bei tiefen Temperaturen (77 K) und hohen CO Dosen (13 kPa) CO-Bande bei 2140 cm^{-1} , 2157 cm^{-1} und 2168 cm^{-1} . Auch hier verschwindet nach Evakuierung (10^{-2} Pa) die Bande bei 2140 cm^{-1} . Weiterhin nimmt die Bande bei 2157 cm^{-1} stark ab. Diese wird physisorbiertem CO adressiert, während das CO-Signal bei 2168 cm^{-1} CO gebunden an Ce^{4+} zugeordnet wird, wobei die Verschiebung zum Gasphasenwert (2143 cm^{-1}) durch Lewis-Säure-Stärke bestimmt wird. Diese Beobachtungen decken sich mit unseren Messungen. Rechnungen zeigen, das CO an $\text{CeO}_2(111)$ nur physisorbiert [157,158,159,160]. Die beobachtete geringe Intensität der CO-Signale spricht für eine Bindung an Stufenkanten und Defekten. Von Binet et al. [155] wurde das CO-Signal bei 2129 cm^{-1} nach großen CO-Dosen

wurde nicht beobachtet; Bozon-Verduraz et al. [161] und Zaki et al. [162] konnten es jedoch auf reduziertem Ceroxid beobachten und der Wechselwirkung von CO mit Ce^{3+} zuschreiben. IR-Spektren von CO an durch Heizen in UHV teilweise reduzierten Ceroxidfilmen haben diese Bande nicht gezeigt, wohl aber Filme, die mehrere Stunden bei Raumtemperatur gelagert wurden. Mullins et al. [163] haben nach dem Dosieren von CO (20 L) bei 100 K auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ in SXPS-Messungen in der C 1s-Region bei 290,5 eV ein Signal beobachtet, dessen Intensität mit dem Reduktionsgrad des Films korreliert. Dieses Signal wurde Karbonaten oder Karboxylaten zugeordnet, die sich bei Temperaturen über 600 K zersetzen und nicht als CO desorbieren.

CO in hohen Dosen scheint in der Lage den Film zu reduzieren, die durch CO induzierten Defekte bieten einen Adsorptionsplatz für weiteres CO.

Tabelle 4: Literaturübersicht der beobachteten Signale nach bzw. während CO auf CeO_2 im Wellenzahlenbereich von 2400 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1}

| Experiment | $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | Zuordnung | Quelle |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| CO auf Ceroxid (13 kPa) | 2140 2157 2168 2353 | Physisorbiertes CO Physisorbiertes CO CO an Ce^{4+} CO_2 | [155] |
| CO auf CeO_2 (13 kPa) | 2120 - 2127 2150 - 2170 | CO an Ce^{3+} CO an Ce^{4+} | [161] , |
| CO auf Ceroxid (67 Pa - 5 kPa) | 2168 | CO | [92] |
| CO auf Ceroxid (5 kPa) | 2124 ~2150 ~2170 | CO an Ce^{3+} CO an Defekten (Ce^{3+}) CO an Ce^{4+} | [162] |
| CO auf CeO_2 in Pellets (0,5 - 1 kPa?) | 2152 2168 - 2171 2350 | CO CO an Ce^{4+} CO_2 | [154] |
| CO auf CeO_2 in CO (2,8-14,7 kPa) | 2156 2177 | CO an unter koordiniertem Ce^{4+} CO linear adsorbiert an Ce^{4+} | [156] |
| CO auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ (10^{-5} Pa) | 2160 | CO | [149] |
| CO auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$ (10^{-4} Pa = 10^{-6} mbar) | 2129 2163 2173 2340 2355 | CO an Ce^{3+} (Reduktion durch CO) physisorbiertes CO CO an Defekten CO_2 an Defekten CO_2 auf $\text{CeO}_2(111)$ | diese Arbeit |

Tabakova et al. [164] beobachten nach CO-Dosen auf mit Gold bedecktem Ceroxidpulver ein Signal bei 2343 cm^{-1} . Eine CO_2 Bande bei 2353 cm^{-1} wurde von Binet et al nach dem Dosieren von CO_2 gefunden. CO_2 adsorbiert auf CeO_2 bei 100 K. Es wird angenom-

men, das beim Dosieren von CO geringe Mengen CO_2 aus dem Hintergrunddruck der UHV-Kammer adsorbieren. Eine weitere mögliche Ursache des CO_2 -Signals wird im Anhang diskutiert. (siehe 0)

In Übereinstimmung mit der Literatur (siehe Tabelle 4) lässt sich das Absorptionssignal bei $\sim 2170 \text{ cm}^{-1}$ CO gebunden an Ce^{4+} an Defekten zuordnen. Das nur in CO-Atmosphäre beobachtete Signal bei $\sim 2160 \text{ cm}^{-1}$ wird von physisorbiertem CO verursacht. Durch längere CO Dosen lässt sich der Film reduzieren. An den so entstandenen Defekten interagiert CO mit Ce^{3+} und zeigt eine Streckfrequenz von 2129 cm^{-1} . Die Signale bei 2340 cm^{-1} und 2355 cm^{-1} können aus dem Hintergrund adsorbiertem CO_2 zugeordnet werden.

4 Unterlage für Ceroxidnanopartikel: Siliziumoxidfilme

4.1 Überblick

Im vorherigen Kapitel wurde die Präparation von $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen auf $\text{Ru}(0001)$ vorgestellt. Diese wurden umfassend charakterisiert und dienen in später beschriebenen Experimenten als Substrat für Au-Nanopartikel (siehe Kapitel 6). Wie in der Einleitung angesprochen, ist die Reaktivität von Au auf CeO_x -Nanopartikeln deutlich höher [5]. Für einen Vergleich beider Au/Ceroxid-Hybridsysteme ist es nötig, Ceroxidnanopartikel mit den Mitteln der Oberflächenphysik zu untersuchen und in ähnlicher Weise zu charakterisieren wie den $\text{CeO}_2(111)$ -Film. Um alle zur Verfügung stehenden Methoden verwenden zu können, müssen Ceroxidnanopartikel auf einer geeigneten Unterlage präpariert werden. Dies darf anders als für den geschlossenen $\text{CeO}_2(111)$ -Film kein metallischer Einkristall sein, da die Eigenschaften der unbedeckten Flächen die Messergebnisse dominieren würden. Im weiteren Verlauf der Experimente war es geplant, auf Gold die Ceroxidnanopartikel zu deponieren und CO zu adsorbieren. Demzufolge wurde ein Substrat gesucht, das kaum Nukleationsplätze für Gold anbietet und an dem CO bei Temperaturen von ca. 100 K nicht adsorbiert.

Siliziumoxid ist eins der am häufigsten untersuchten Materialien. Es ist nicht nur für die Halbleiterindustrie unverzichtbar, sondern wird auch als Trägermaterial in der Katalyse verwendet. Daher wurde dieses inerte Oxid als Trägermaterial ausgewählt. Hinzu kommt die große Erfahrung unserer Arbeitsgruppe in der Präparation von Siliziumoxidfilmen auf $\text{Mo}(112)$ [73,74,165].

4.2 Der kristalline Siliziumoxidfilm / $\text{Mo}(112)$

Amorphe Siliziumoxidfilme wurden auf verschiedene elektrisch leitende Substrate aufgebracht. Schröder et al. [74] gelang es als erste, einen kristallinen Siliziumoxidfilm auf einem Metallsubstrat zu präparieren. Sie modifizierten dazu ein Rezept für einen amorphen Film auf $\text{Mo}(100)$ von He et al. [166]. Dieser Film, der im LEED eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur aufweist (siehe Abbildung 30), besteht aus nur einer Lage SiO_4 -Tetraeder [167] und wird im folgenden einlagiger kristalliner Siliziumoxidfilm genannt. Später wurde das Rezept durch Weissenrieder et al. [165] modifiziert. Erstmals waren STM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung zur Strukturanalyse verfügbar. Nach diversen XPS, UPS, IRAS und STM Studien [74,165,167,168,169,170,171] sowie DFT-Berechnungen [172,173,174] hatten sich im Wesentlichen zwei Strukturmodelle herausgebildet: das Clustermodell, beschrie-

ben von Chen et al. in [167] und modifiziert in [170], sowie das Netzwerkmodell, beschrieben in [73]. Das Netzwerkmodell besteht aus SiO_4 -Tetraedern, die über drei Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Das vierte Sauerstoffatom ist mit der Mo(112)-Unterlage verbunden, sodass sich ein wabenförmiges Netz ausbildet. In diesem Modell ist auch ein variierender Sauerstoffgehalt des Films berücksichtigt. Zusätzlicher Sauerstoff lagert sich in den Waben direkt auf der Molybdänoberfläche an. Er ist ausschließlich an diese gebunden und führt zu einem sauerstoffreichen Film (siehe Abbildung 29 d). Nach eingehender Prüfung aller bisherigen Experimente, DFT-Berechnungen und unter Berücksichtigung neuer Synchrotron-PES-Messungen sowie UPS-Messungen in [73] konnte das Clustermodell ausgeschlossen werden. Auch Experimente mit Ionen unter streifender Streuung mittels Ionenstrahltriangulation [175] und „Regenbogen“-Streuung [176] schließen das Clustermodell aus und unterstützen ein Netzwerkmodell.

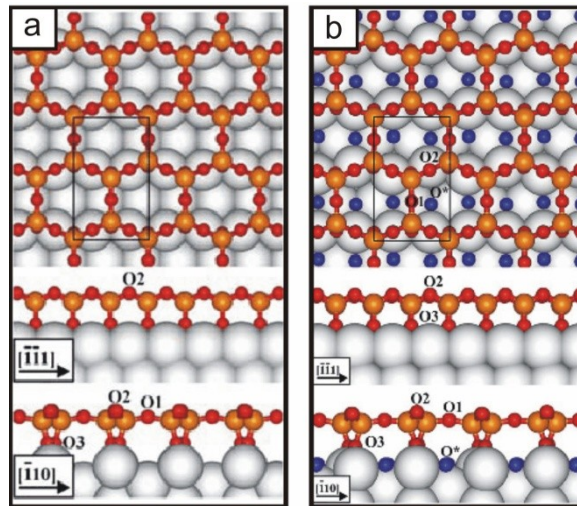


Abbildung 29: Strukturmodell für den einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm auf Mo(112); In (a) und (b) sind die „2D-Netzwerk“-Modelle für den sauerstoffarmen und den sauerstoffreichen Film aus [165,173] bzw. [73] dargestellt.

4.2.1 Präparation

Für die Präparation des einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilms auf Mo(112) wird zunächst die saubere Mo(112)-Oberfläche bei einer Temperatur von 900 K 5×10^{-8} mbar O_2 ausgesetzt, um eine $p(2 \times 3)\text{O}$ -Mo(112) Oberflächenrekonstruktion zu erzeugen. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck werden dann 1,2 ML Silizium aufgetragen. Der so gewachsene Siliziumoxidfilm wird dann im UHV bei ca. 1250 K ausgeheilt. Nach erfolgreicher Präparation zeigt der Film nun scharfe Beugungsreflexe einer $c(2 \times 2)$ Überstruktur im LEED (siehe Abbildung 30 a Einschub). Um einen sauerstoffreichen Film zu erhalten,

kann der sauerstoffarme Film in 10^{-6} mbar O_2 bei einer Temperatur von 1100 K für ca. 5 min geheizt werden.

4.2.2 XPS

Photoelektronenspektren (Abbildung 31) zeigen in der Si 2p-Region nur ein Si-Signal bei 103 eV, welches im Vergleich zu Volumenmaterial dem von SiO_2 entspricht und somit im Oxidationszustand +4 vorliegt. Im O 1s-Signal sind zwei Signale bei 532,5 eV bzw. 531,2 eV für unterschiedlich gebundene Sauerstoffatome (Si-O-Si bzw. Si-O-Mo) erkennbar [73].

4.2.3 IRAS

In IRA-Spektren (Abbildung 32) ist ein scharfes Phononsignal bei 1061 cm^{-1} für sauerstoffarme Filme sichtbar. In Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts kann dieses bis auf 1048 cm^{-1} verschoben sein. Das Phononsignal kann aufgrund von DFT-Rechnungen der asymmetrischen Streckschwingung von Si-O-Mo-Bindungen zugeordnet werden. Die Signale bei 771 cm^{-1} und 675 cm^{-1} werden den symmetrischen Schwingungen der Si-O-Si-Bindungen zugeordnet. Alle anderen auftretenden Schwingungen sind wegen Auswahlregeln (siehe Kapitel IRAS) nicht in IRA-Spektren sichtbar [73].

4.2.4 STM

In STM-Aufnahmen (Abbildung 30 a) ist eine Wabenstruktur mit Liniendefekten in [-110]-Richtung erkennbar. Dies sind Antiphasendomänengrenzen, die aus abwechselnd vier- und achttatomigen aneinandergereihten Ringen bestehen [73].

Bei sauerstoffreichen Filmen (Abbildung 30 c) zeigt sich eine leichte Wellung (20 - 30 pm) in [-110]-Richtung mit einer Periode von vier Gitterkonstanten der Mo(112)-Unterlage. Diese stimmt mit LEED-Aufnahmen überein, bei denen zusätzlich zur $c(2 \times 2)$ eine $p(2 \times 4)$ erscheint. Die Wellung könnte der Ausgleich einer geringfügigen Gitterfehlanpassung sein. Während im STM eine gewisse Korrugation bei vielen Filmen mit mittlerem Sauerstoffgehalt (Abbildung 30 b) beobachtet werden konnte, tritt das LEED-Muster nur für Filme auf, die bei hohen Temperaturen (1100 K) Sauerstoff ausgesetzt waren. Scheinbar stellt sich erst durch hohe Temperaturen eine Ordnung ein, die Wellung im LEED sichtbar werden lässt. Da in DFT-Rechnungen kleinere Zellen verwendet wurden als für die Periodizität nötig, konnte die Korrugation in diesen Rechnungen nicht reproduziert werden [177].

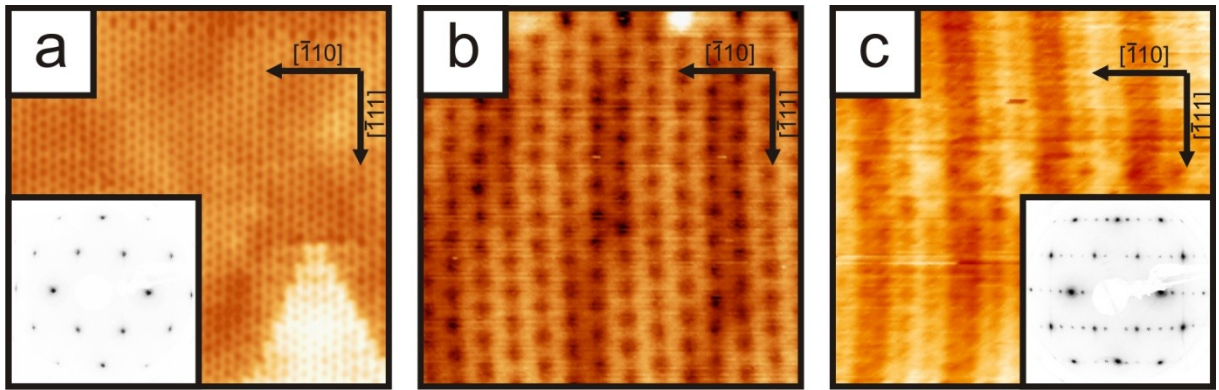


Abbildung 30: STM-Aufnahmen von einlagigem kristallinen (a) sauerstoffarmen (c) sauerstoffreichen Siliziumoxidfilm auf Mo(112) mit den dazugehörigen LEED-Abbildungen. In der Mitte (b) ist ein Film mit mittlerem Sauerstoffgehalt abgebildet. Abbildung (a) ist aus [91] .

4.2.5 CO und H₂O Adsorption

Der einlagige kristalline Siliziumoxidfilm ist aufgrund der vollständigen Sättigung aller Bindungen äußerst inert. Auf dem regulären Film zeigt sich weder CO-Adsorption noch konnte nach Adsorption von Wasser die Bildung stabiler Hydroxylgruppen beobachtet werden [91] .

4.3 Au vs. Pd auf Siliziumoxidfilmen

Dünne Oxidfilme weisen auf Metallsubstraten mitunter andere Eigenschaften auf als Volumenmaterialsysteme [60,178,179,180,181] . Sind Oxidfilme nur wenige atomare Lagen stark, kann die Wechselwirkung zwischen Film und Substrat in Verbindung mit strukturellen und morphologischen Veränderungen, zu einer vollständig anderen Chemie und unvorhersehbaren Effekten führen [61] .

Der einlagige kristalline Siliziumoxidfilm zeigt solche Effekte: Er ist nur eine Siliziumoxidlage dick und weist eine andere Struktur als das Volumenmaterial auf (siehe Abschnitt 4.2). Dieser Film wurde in Modellsystemen als Substrat für verschiedene Nanopartikel verwendet [28,93,182,183,184,185,186,187,188,189,190] . Dabei wurde für Pd-Partikel eine starke Interaktion mit dem Mo-Substrat beobachtet [182,183] . In einer vergleichenden Studie wurde untersucht, ob Au ebenso stark mit der metallischen Unterlage des Films interagiert [61] . Ferner wurden Gold- und Palladiumpartikel zum Vergleich auf einen dicken (~3 ML) amorphen Siliziumoxidfilm/Mo(112) aufgetragen.

4.3.1 Der amorphe mehrlagige Siliziumoxidfilm / Mo(112)

Der amorphe mehrlagige Siliziumoxidfilm auf Mo(112), dessen Präparation im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, zeichnet sich durch eine besonders dünne Grenzschicht zwischen Oxid und Metall aus (siehe Abbildung 31). Ein nur drei ML starker Siliziumoxidfilm weist Eigenschaften von zehnmal dickeren Siliziumoxidfilmen auf Si(100) [59] (siehe Abbildung 32) auf.

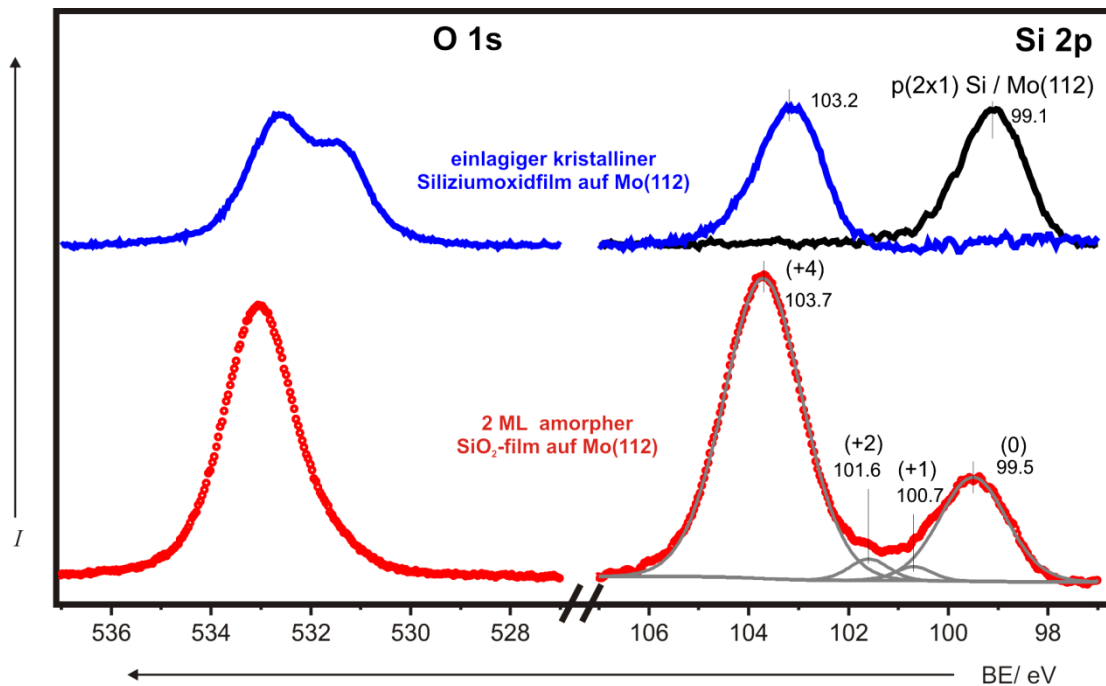


Abbildung 31: Photoelektronenspektren von 2 ML amorphen Siliziumoxidfilm auf Mo(112) (rot) im Vergleich zum einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm (blau) und dem Si 2p-Signal von p(2x1) Si / Mo(112) (schwarz); (grau) Gaußkurven einer Kurvenanpassung: Die jeweiligen Bindungsenergien und die entsprechenden Oxidationszustände sind eingetragen. Die Spektren wurden mit Mg K α -Strahlung gemessen. Der Anteil an Si^(+1,+2,+3) der Grenzschicht im Vergleich zum Si⁴⁺ des Films beträgt 6 %.

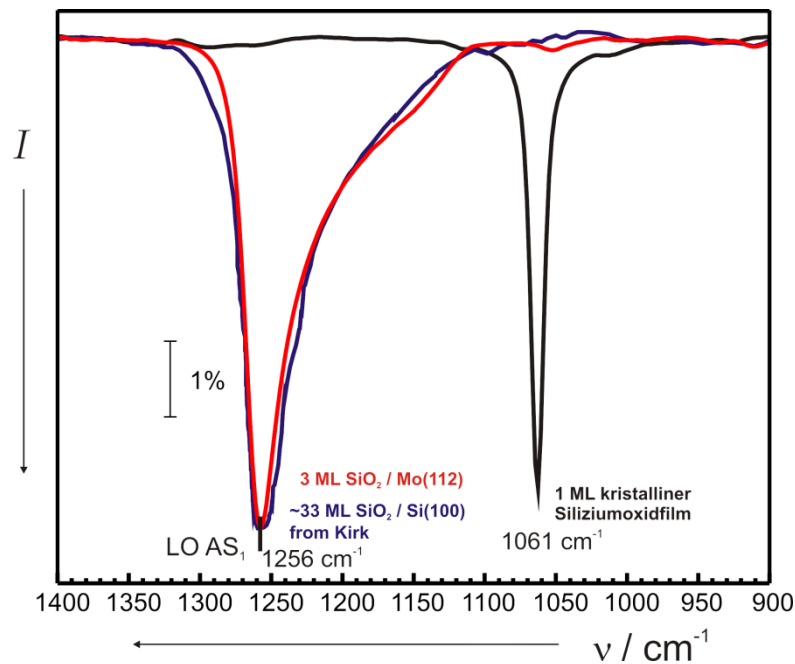


Abbildung 32: IRA-Spektren eines 3 ML dicken Siliziumoxidfilms auf Mo(112) (rot) im Vergleich zu einem amorphen Siliziumoxidfilm auf Si(100) [191,192] (blau) und zu dem einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm auf Mo(112) (schwarz). Das Signal bei 1256 cm^{-1} wird asymmetrischen longitudinalen optischen Mode (LO AS_1) zugeordnet [191] .

Auf diesen Film sowie auf den einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm wurde Au und Pd aufgetragen. IRAS-Messungen und STM-Aufnahmen an diesen Systemen wurden mit DFT-Berechnungen der Arbeitsgruppe um G. Pacchioni verglichen [61] (siehe Abbildung 33).

Es konnte gezeigt werden, dass Palladium, im Gegensatz zu Gold, die Waben des einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilms passieren kann und an der Molybdänunterlage bindet. Durch die Störung der Metall-Oxid-Grenzfläche verschiebt sich das Phonon bedeckungsabhängig um $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Frequenzen. Die in den Waben des sauerstoffarmen Siliziumoxidfilms gefangenen Pd-Atome sind für die CO-Adsorption nicht mehr zugänglich. Durch die Eigenschaft, Goldatome außen vor, Palladiumatome aber die Wabenstruktur passieren zu lassen, ist der einlagige kristalline Siliziumoxidfilm im Prinzip die Verwirklichung eines einfachen molekularen Siebes [61] .

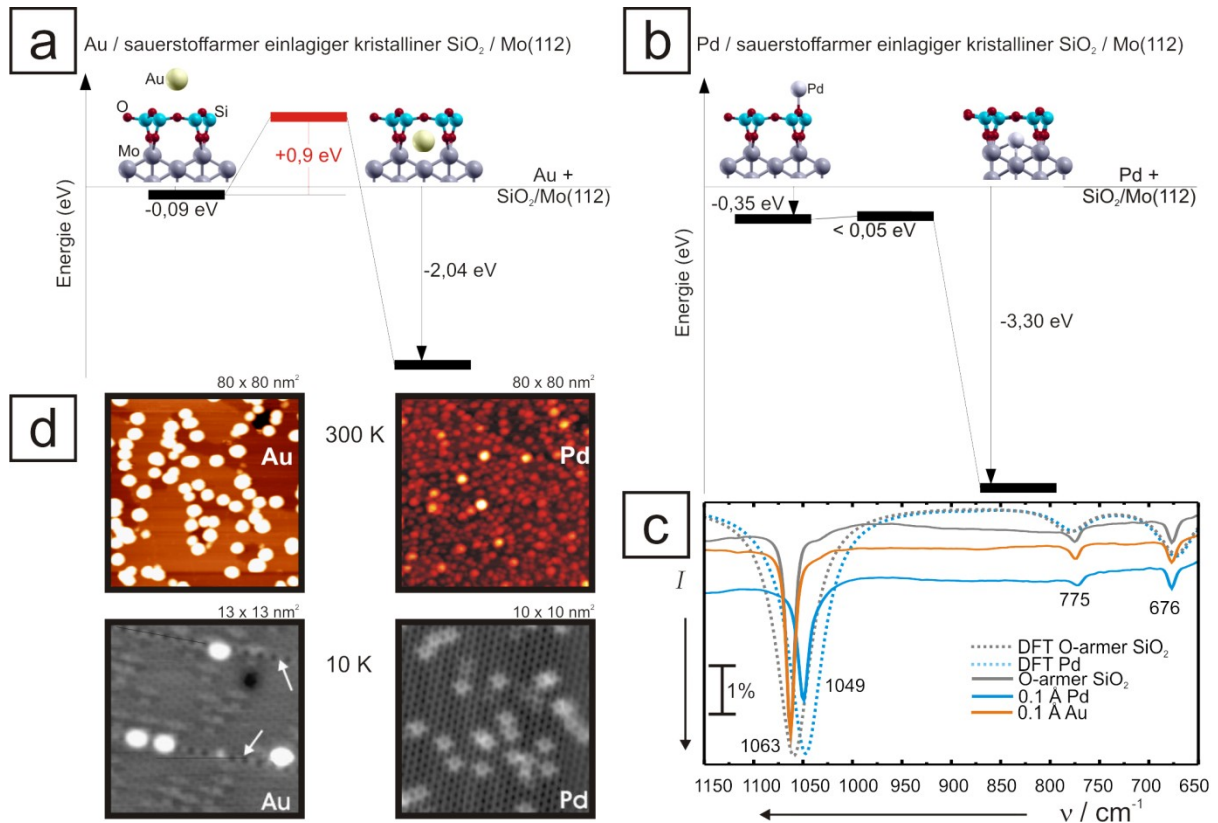


Abbildung 33: In (a) und (b) sind die Ergebnisse von DFT-Berechnungen der Arbeitsgruppe von G. Pacchioni von Au und Pd auf einlagigem kristallinen Siliziumoxidfilm als Energieprofil dargestellt. Integriert ist Struktur des Films und Position des Adatom in Seitenansicht. Der mittlere Balken markiert die Energie des Übergangszustands. (a) Au / SiO₂ / Mo(112): Die Barriere von 0,9 eV (rot) ist zu hoch um die Wabenstruktur des Siliziumoxidfilms zu passieren. Daten aus [193] (b) Pd / sauerstoffarmer SiO₂ / Mo(112) [61] ; (c) IRA-Spektren der Phononregion vom sauerstoffarmen einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm (grau) mit 0,1 Å Au (orange) bzw. 0,1 Å Pd; In gepunkteten Linien sind durch Gaußkurven verbreiterte mittels DFT von Pacchioni et al. berechnete IRA-Spektren dargestellt. In (d) sind STM-Aufnahmen von links Gold und rechts Palladium auf dem einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm abgebildet. Die oberen Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur gemessen, wobei das rechte aus [183] stammt. Die unteren Aufnahmen wurden bei 10 K von S. Ulrich mit einem LT-STM aufgenommen [61] . Mit Pfeilen sind Antiphasendomängengrenzen hervorgehoben.

Goldatome können aufgrund ihrer Größe die Wabenstruktur des einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilms nicht passieren und zeigen kaum Wechselwirkung mit dem Siliziumoxidfilm und dessen Substrat. Sie sind somit selbst bei Temperaturen von 10 K mobil und formen Cluster ausschließlich an Stufenkanten, Antiphasengrenzungen und anderen Defekten (siehe Abbildung 33 d). In XP-Spektren (siehe Abbildung 34 a) zeigen selbst kleine Mengen Au auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen eine Bindungsenergie von 84,1 eV. Dies ist nur 0,1 eV zur Bindungsenergie von massivem Gold verschoben. Diese kleine Verschiebung kann sogenannten „final state“-Effekten aufgrund der kleinen Partikelgröße zugeordnet werden. (Diskussion in Kapitel 6) In IRA-Spektren (siehe Abbildung 34 b) zeigt auf diesen Au-Partikeln adsorbiertes CO eine Streckfrequenz von 2109 cm^{-1} . Dieser Film eignet sich hervorragend für die weiteren Experimente als Substrat für Ceroxidnanopartikel, da Gold nur an diesen nukleiert (siehe Kapitel 6). Die Verwendung des multilagen amorphen Siliziumoxidfilms, der SiO_2 -Volumenmaterial besser modelliert aber eine höhere Anzahl an möglichen Nukleations-plätzen für Au bietet, ist daher nicht nötig.

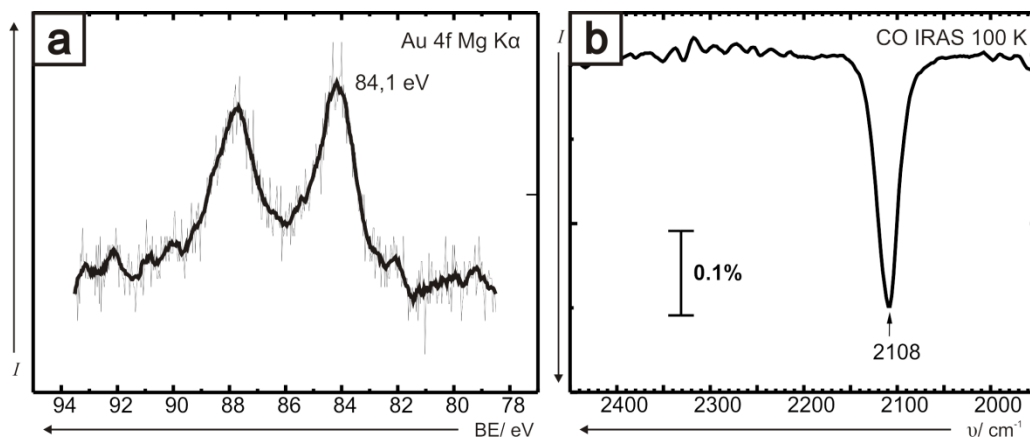


Abbildung 34: (a) XP-Spektrum von Au/ einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm/ Mo(112) gemessen bei 300 K, (b) IRA-Spektrum von anschließender CO Adsorption bei 100 K

5 Ceroxidnanopartikel auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen

Der $\text{CeO}_2(111)$ -Film ist ein geeignetes Substrat für Modellkatalysatoren, um strukturelle und elektronische Eigenschaften der reinen Oberfläche oder von Adsorbaten wie Gold oder Vanadiumoxid auf CeO_2 -Volumenmaterial hochauflösend zu untersuchen. Zunehmend gewinnen aber auch Ceroxidnanokristalle in der Festkörperphysik, Chemie, Materialwissenschaften und für die Katalyse an Bedeutung [5,194,195]. Diese Nanokristalle weisen einen größeren Anteil an Ce^{3+} [196,197,198] auf und präsentieren zum Teil andere Facetten als die (111)-Oberfläche des Films [199,200]. In der Literatur wurde über signifikante Unterschiede in den katalytischen Eigenschaften zwischen Gold auf Ceroxid als Volumenmaterial und Nanopartikel berichtet [5]. Für den Vergleich beider Systeme mit Mitteln der Oberflächenphysik ist die Präparation von Ceroxidnanopartikeln auf einer geeigneten Unterlage nötig.

5.1 Allgemeine Präparation

Als Substrat für die Ceroxidnanopartikel bietet sich der im vorherigen Kapitel angesprochene einlagige kristalline Siliziumoxidfilm auf $\text{Mo}(112)$ an, da dieser eine geordnete Oberfläche bietet, gut mit dem STM zu untersuchen ist und im XPS keine Signale im Bereich von Cer oder Gold aufweist. Zudem ist der Film durch vollständig gesättigte Bindungen inert, sodass kein CO adsorbiert und Au keine regulären Nukleationsplätze findet (siehe Kapitel 4.2).

5.2 O_2 -Methode („physical vapor-deposition“PVD)

Ausgangspunkt für die Präparation ist ein einlagiger kristalliner Siliziumoxidfilm. Cer wird auf diesen bei 100 K in 10^{-7} mbar O_2 -Hintergrunddruck mit einem Verdampfer auf die Oberfläche gebracht und langsam in 10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre auf 300 K erhitzt. Diese Art der Präparation wird im Folgenden als PVD-Methode bzw. Sauerstoffpräparation genannt.

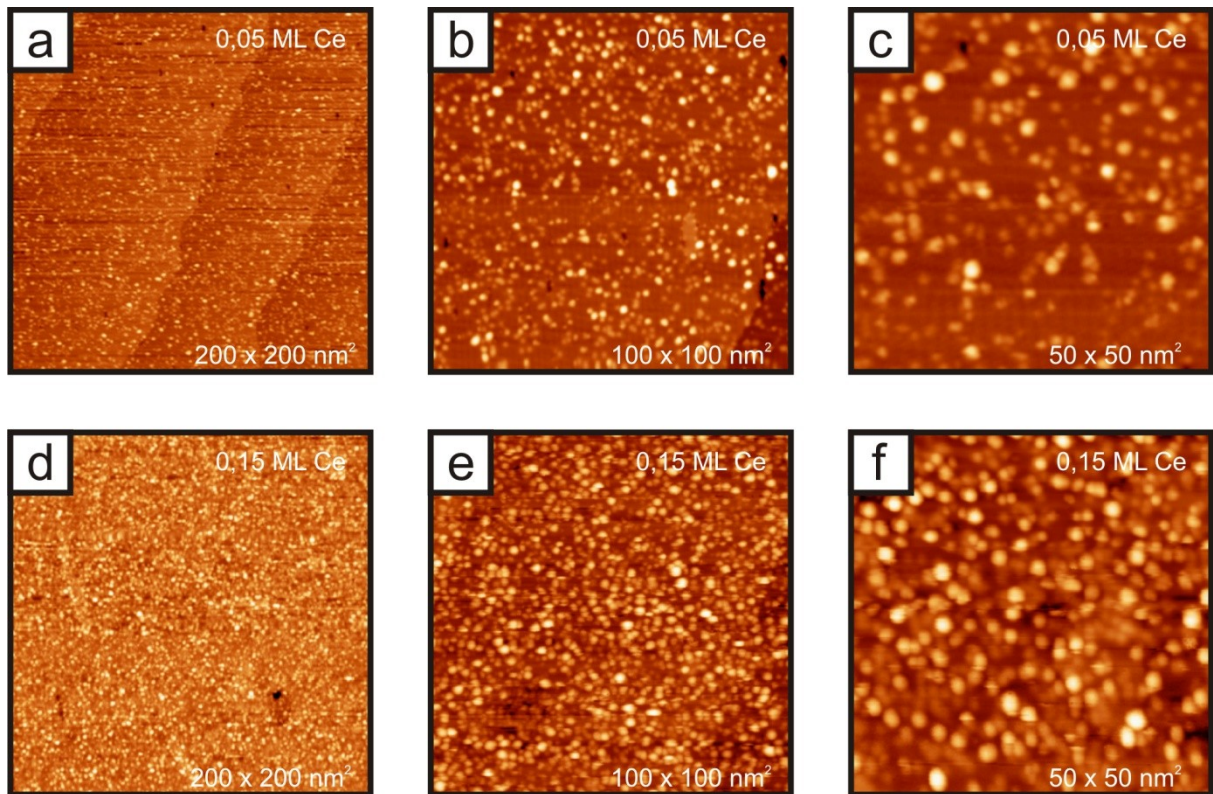


Abbildung 35: STM-Aufnahmen von CeO_x -Nanopartikeln präpariert mittels PVD auf dem einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm / $\text{Mo}(112)$ mit von links nach rechts wachsender Auflösung; (a) – (c) 0,05 ML Ce; (d) – (f) 0,15 ML Ce

Die so präparierten Proben zeigen in Rastertunnelmikroskopaufnahmen zufällig verteilte Nanopartikel, deren Partikelgröße und -dichte von der Menge aufgetragenen Cers abhängt. In Abbildung 35 sind STM Aufnahmen zweier Proben mit unterschiedlicher Bedeckung abgebildet. Für die in der Abbildung 35 a, b und c gemessene Probe wurde 0,05 ML Ce auf den Siliziumoxidfilm aufgedampft. Es befinden sich ca. 0,12 Partikel pro nm^2 auf der Probe. Bei einem mittleren Durchmesser von ca. 1,9 nm beträgt deren mittlere Höhe $(2,7 \pm 1,3) \text{ \AA}$. Der Durchmesser wird je nach Schärfe der Spitze überschätzt (siehe Kapitel 2.5). Wird die Menge an aufgedampftem Cer verdreifacht, erhöht sich die Partikeldichte geringfügig auf 0,15 Partikel pro nm^2 . Die Partikel zeigen nun bei einem mittleren Durchmesser von 2,1 nm eine fast verdoppelte mittlere Höhe von $(4,9 \pm 2,2) \text{ \AA}$.

5.2.1 XPS

Um den Oxidationszustand der Ceroxidnanopartikel zu bestimmen, ist es möglich, ein Photoelektronenspektrum zu messen und dieses dann durch Gauß-Lorentz-Kurven für die jeweiligen Photoelektronenübergänge anzupassen (vgl. $\text{CeO}_2(111)$ -Film in Kapitel 3.4). Da nur geringe Mengen Ceroxid auf der Oberfläche vorhanden sind und lange

Messzeiten selbst unter UHV-Bedingungen zu Verunreinigungen führen können, ist es schwierig, Spektren mit ausreichender Statistik zu erhalten. Um die Messzeit zu verringern und gleichzeitig die Auflösung zu erhöhen, wurden Photoelektronenspektren bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H. (BESSY II) am Strahlengang UE52-PGM aufgenommen.

In Abbildung 36 sind die PE-Spektren der Ce 3d-Region bedeckungsabhängig aufgetragen. Durch den Vergleich mit dem Spektrum des CeO₂(111)-Films und mit Spektren aus der Literatur [128,140,141,151,196,197] lässt sich leicht erkennen, dass die Ceroxidnanopartikel einen erheblichen Anteil an Ce³⁺ besitzen und dieser mit geringerer Bedeckung zunimmt. Dies wird besonders durch das Signal bei 917 eV deutlich, das ausschließlich von Ce⁴⁺-Anteilen herrührt. Dieses Signal wächst jedoch nicht linear mit dem Anteil von Ce⁴⁺ [143], daher wurde analog zu der Analyse des CeO₂(111)-Films (siehe Kapitel 3.4) versucht, durch zehn Gauß/Lorentz-Kurven (bzw. Voigtfunktionen) das Spektrum zu rekonstruieren. Da die gemessenen Spektren trotz der Verwendung von Synchrotronstrahlung eine geringe Statistik aufweisen, ist diese Analyse mit großen Unsicherheiten behaftet und dient daher nur einer Abschätzung. Für die Analyse wurden Parameter aus der Kurvenanpassung der Spektren des oxidierten und teilweise reduzierten CeO₂(111)-Films genutzt. Unter weitgehender Beachtung der in Kapitel 3.4 genannten Einschränkungen des Parameterraums konnte eine Kurvenanpassung durchgeführt werden. Dabei ergeben sich folgende Werte für den Ce³⁺-Anteil bei entsprechender CeO_x-Bedeckung: (40 ± 1) % bei 3,0 Å, (50 ± 2) % bei 1,0 Å und (67 ± 10) % bei 0,3 Å.

Diese Werte decken sich mit XPS-Messungen von Tsunekawa et al. [196], deren CeO_{2-x}-Partikel eine Ce³⁺-Konzentration von 84 % bis 44 % bei einer durchschnittlichen Größe zwischen (2,2 ± 0,3) nm und (3,8 ± 0,6) nm aufweisen. In den Untersuchungen von Wang et al. [197] zeigen 6 - 10 nm große Kristallite einen Ce³⁺-Anteil von 18,52 %. Zhang et al. [151] bestätigen mit ihren Messungen ebenso den beobachteten Trend, dass der Anteil von Ce³⁺ mit kleiner werdender Partikelgröße zunimmt. Sie vergleichen die gewonnenen XP-Spektren mit XANES-Messungen. Hierbei nutzen sie die Beobachtung, dass der Gitterabstand bei Reduktion wächst. Sie schätzen die Ce³⁺-Konzentration aus der Vergrößerung des Gitterabstandes bei kleiner werdenden Partikelgrößen ab und ermitteln geringere Werte als durch XPS-Messungen. Für 6 nm große Partikel erhalten sie eine Ce³⁺-Konzentration von 6 % (XANES) bzw. 25,2 % (XPS) und unter der Annahme einer äußeren Ce³⁺-Hülle von 10,6 %. In theoretischen Berechnungen für Ce_nO_{2n-x}-Cluster von Loschen

et al. [198] wurde gezeigt, dass sich Ce^{3+} -Ionen an Ecken und Kanten bilden, deren relative Anzahl mit kleiner werdenden Partikelgröße zunimmt.

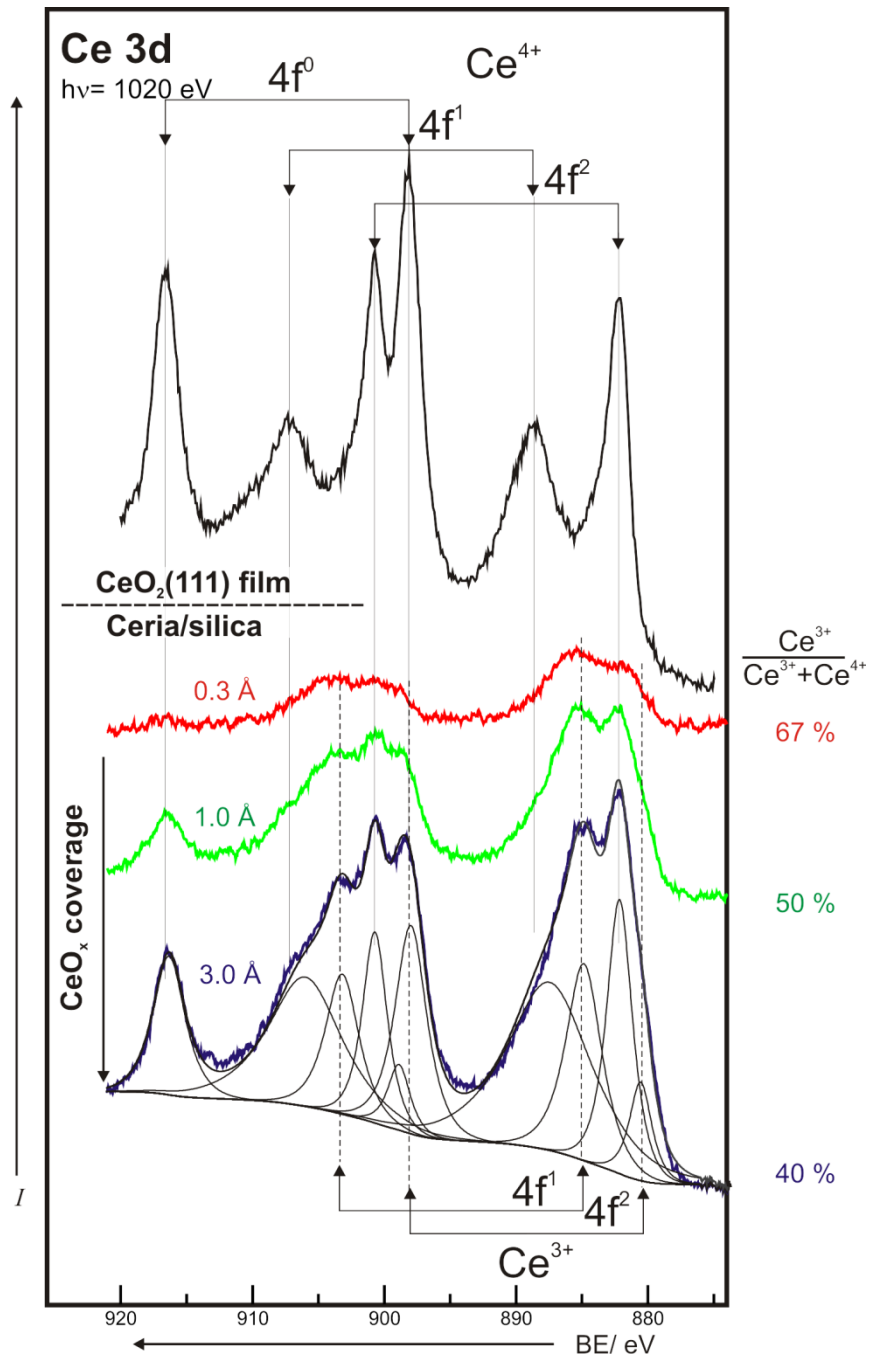


Abbildung 36: XP-Spektren der Ce 3d Region von CeO_x -Nanopartikeln auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen bei unterschiedlicher Bedeckung gemessen bei einer Photonenenergie von 1486 eV im Vergleich zum Spektrum des $\text{CeO}_2(111)$ -Films / Ru(0001) gemessen bei einer Photonenenergie von 1020 eV; Bedeckung und berechnete Ce^{3+} -Konzentration ist angegeben. Exemplarisch ist die Kurvenanpassung für die größte CeO_x -Bedeckung dargestellt.

Zhang et al. [151] weisen darauf hin, dass sich der Ce^{3+} -Anteil der Ceroxidnanopartikel durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlung als auch durch Lagerung unter UHV-Bedingungen über Nacht deutlich erhöht. Unsere Messungen bestätigen dieses Verhalten. Wie für $\text{CeO}_2(111)$ -Filme beobachtet, kann Synchrotronstrahlung den Anteil an Ce^{3+} -Ionen erhöhen. Daher wurde in den Experimenten am BESSY die Probe während des Messvorgangs bewegt und somit die Strahlendosis pro Fläche verringert. Anders als bei den $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen wurde eine Reduktion allein durch Lagerung unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur festgestellt. Die Proben wurden daher jeweils frisch präpariert und die Messungen bei 100 K durchgeführt.

Mullins et al. [128] haben Ce 4d-Spektren von Ceroxidfilmen mit unterschiedlichen Ce^{3+} -Anteil gemessen. Auch hier wird die Form des Ce 4d-Spektrums durch Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Anteile bestimmt. In Abbildung 37 links sind Ce 4d-Spektren der Ceroxidnanopartikel bei einer Bedeckung von 1 ML dem Ce 4d-Spektrum des $\text{CeO}_2(111)$ -Films gegenübergestellt. Die Intensität der beiden Signale bei 123 eV und 126 eV korreliert mit dem Ce^{4+} -Anteil. Sie werden dem Endzustand $\text{Ce}4d^94f^0\text{O}2p^6$ zugeordnet, der sich infolge der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Signale mit einer Bindungsenergiedifferenz von 3,3 eV aufteilt [128]. Die relative Intensität dieser beiden Signale ist für die Ceroxidnanopartikel deutlich geringer als für den Ceroxidfilm. Aufgrund der Kopplung des ungepaarten Elektrons in der Ce 4d-Schale mit einem ungepaarten Elektron in der Ce 4f-Schale kommt es zu einer Multipllett-Aufspaltung der anderen Signale des Spektrums, die in der Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung liegt. Daher gestaltet sich die komplette Aufschlüsselung des Ce 4d-Spektrum äußerst schwierig [128].

In den Messungen zeigte sich, dass Verhältnis von der Ce 4d- zur Si 2p-Intensität stark von der Energie der verwendeten Synchrotronstrahlung abhängt (siehe Abbildung 37 links). Dieses Verhalten kann durch den unterschiedlichen Verlauf der Photoionisationsquerschnitte als Funktion der Photonenenergie erklärt werden (siehe Abbildung 37 rechts). Im Bereich von 160 eV zeigt der Photoionisationsquerschnitt ein so genanntes Cooper-Minimum [201]. Das Cooper Minimum repräsentiert einen Matrix-Element-Effekt: Für die Berechnung des Photoionisationsquerschnitt ist der Überlapp der Wellenfunktionen des gebundenen Zustands mit dem des Kontinuumzustands zu integrieren (siehe Kapitel 2.3). Besitzen die Radialanteile der Wellenfunktion Knoten, können sich die positiven und negativen Anteile kompensieren. Je nach Energie des freien Elektrons und damit nach Energie des ionisierenden Photons verschieben sich die Nullstellen der Wellenfunktion des Konti-

numzustands, so dass es zu einem photonenergieabhängigen Minimum des Photoionisationsquerschnitts für bestimmte Unterschalen kommt. Das Verhalten der Wirkungsquerschnitte hängt somit stark vom Aussehen des Radialanteils der Wellenfunktion der Unterschalen ab, aus denen das Photoelektron stammt. Diese müssen für diesen Effekt einen Knoten aufweisen (nl-Orbital mit $n-l > 1$ z. B. 3p, 4d, 5d, ...). Yeh and Lindau [202] haben für die Elemente mit $Z = 39 - 100$ die atomaren Photoionisationsquerschnitte der 4d- bzw. 5d-Orbitale berechnet. Die atomaren 4d- und 5d-Wellenfunktionen sind derart gestaltet, dass für Photoelektronenendzustände, die mit Photonenenergien von 130 bis 180 eV angeregt werden, Cooper-Minima auftreten [202]. Für Festkörper sind die Cooper-Minima in der Regel schwächer ausgeprägt und leicht energetisch verschoben [203,204].

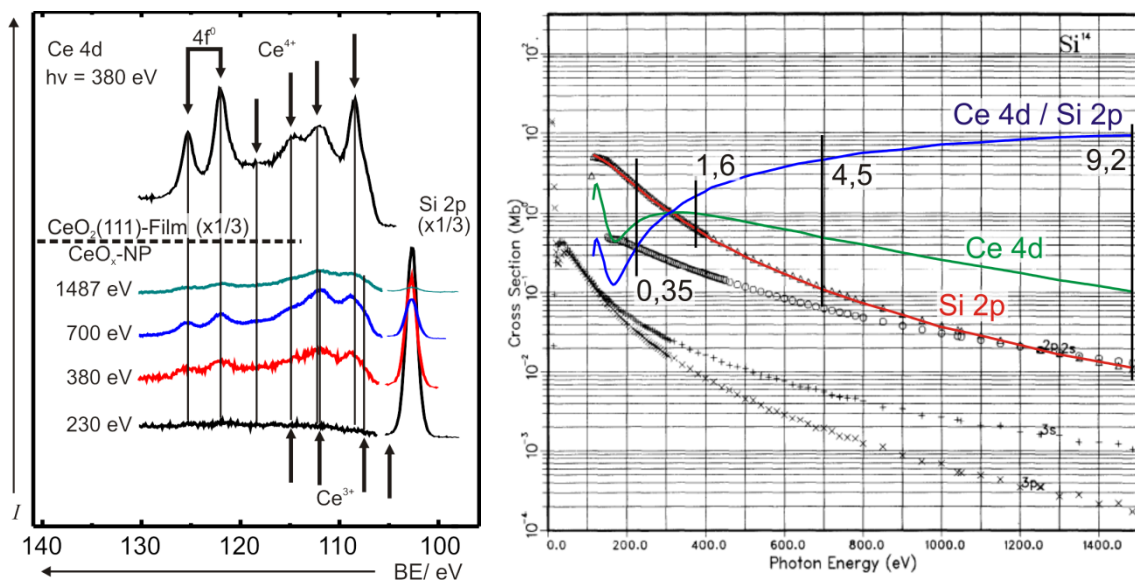


Abbildung 37: (links) XP-Spektren der Ce 4d-Region von 3,0 Å CeO_x bei verschiedene Anregungsenergien (siehe Beschriftung) im Vergleich zum CeO₂(111)-Film; Die Intensitäten des Si 2p Signals und des CeO₂(111)-Films wurden gedrittelt. (rechts) Darstellung berechneter Photoionisationsquerschnitte aus [202] für Si 2p (rot) und Ce 4d (grün); In blau ist deren Verhältnis eingetragen. Die senkrechten Linien markieren die gemessenen Photonenenergien. Die entsprechenden Verhältnisse sind neben den Linien eingetragen.

In Abbildung 37 rechts sind die Photoionisationsquerschnitte für Cer und Silizium aus [202] sowie deren Verhältnis eingetragen. Der Photoionisationsquerschnitt für das Ce 4d-Orbital ist durch ein Cooper-Minimum bei 170 eV stark unterdrückt. Es steigt im Verhältnis zum Photoionisationsquerschnitt für das Si 2p-Orbital wie im Experiment beobachtet mit wachsender Photonenenergie. Allerdings stimmen die berechneten Verhältnisse nicht quantitativ mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen überein. Die gemessene rela-

tive Intensität für Ce 4d bei 230 eV beträgt nur 15 % der relativen Intensität bei 380 eV, während laut berechneten Photoionisationsquerschnitten die relative Intensität nur auf 22 % des Signals bei 380 eV einbrechen sollte. Die Intensität bei 1486,6 eV ist fast 24 mal höher als bei 380 eV, dabei sollte sie laut Berechnung nur knapp 6 mal höher sein. Die Berechnungen wurden für einzelne Atome der Elemente Silizium und Cerium durchgeführt. Eine genaue Übereinstimmung mit der Messung an Siliziumoxid und Ceroxid im Festkörper wäre überraschend.

5.3 „water-assited-deposition“- (WAD)-Methode

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Oxidationszustand der Ceroxidnanopartikel stark von deren Größe abhängt. Nun wäre es wünschenswert, bei gleich bleibender Partikelgröße die Partikeldichte zu variieren. Dazu kann die Wasser-Assistierte-Deposition („water-assited-deposition“ - WAD) -Methode verwendet werden [186] . Bei dieser Präparationsmethode wird Cer auf eine vorab aufgebrachte Wasserlage aufgedampft. Eine solche Wasserpufferlage wurde zuvor schon von Kaya et al. [28] für die Vanadiumoxidpräparation auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen verwendet. Der Wasserpuffer ändert dabei nicht nur die Morphologie der wachsenden Partikel und Filme, sondern dient auch der Oxidation des verdampften Vanadiums. In [91] wurde der Einfluss von Wasserlagen auf die Morphologie des Vanadiumoxidadsorbats systematisch untersucht. Palmer et al. [205] haben eine ähnliche Studie für Pd und Cu auf Kohlenstofffolien durchgeführt und erklären das Partikelwachstum durch Entnetzung, Inselwachstum und Verdampfung der Wasserlagen. Goss et al. [186] haben Wasserlagen benutzt, um Goldnanopartikel auf Siliziumoxid zu generieren, deren Partikelgröße und -dichte durch wiederholte WAD-Zyklen unabhängig voneinander beeinflusst werden können. Diese Methode imitiert unter UHV-Bedingungen sicherlich am ehesten die industrielle Präparation von Ceroxidnanopartikelkatalysatoren, die meist durch Kalzinieren von zuvor durch Thermohydrolyse aus wässriger Lösung gewonnenen Ceroxidnanopartikel entstehen [206] .

Der Effekt, den Wasser auf das Partikelwachstum ausübt, lässt sich gut in Abbildung 38 a erkennen. Hier wurden 10 L (Langmuir) Wasser bei ~130 K auf den einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm dosiert, so dass sich statt einer geschlossenen Wasserlage Eiskristallite gebildet haben. Darauf wurde 0,15 ML Cer verdampft. Während der Erwärmung auf 600 K sublimieren die Eiskristallite. In der STM-Aufnahme sind kleine Partikel ($\varnothing \sim 2$ nm) ähnlich denen der Sauerstoffpräparation als auch deutlich größere Partikel

($\varnothing \sim 5$ nm) zu erkennen. Die größeren Partikel befinden sich im Zentrum von unbedeckten Flächen, die die Position und Größe der ehemaligen Eiskristallite anzeigen. Diese hatten sich vor allem an Stufenkanten gebildet. Für die Abbildung 38 b und c wurden vor der Cer- verdampfung 10 L bzw. 30 L D_2O bei 100 K angeboten. Hier hat sich eine geschlossene, amorphe Wasserlage gebildet. Auf diese wurde ebenso wie für die Probe a 0,15 ML Cer verdampft und das System dann auf 600 K erwärmt. Es zeigt sich, anders als für Probe a, eine homogene Größenverteilung. Die Größe der Ceroxidpartikel hängt stark von der zuvor angebotenen Wassermenge ab (vgl. Abbildung 38 b vs. c). Diese bestimmt die Größe der beim Erwärmen gebildeten Wasserinseln, von denen das aufgedampfte Material während des Sublimations- und Entnetzungsprozesses zu größeren Partikeln aggregiert [205] .

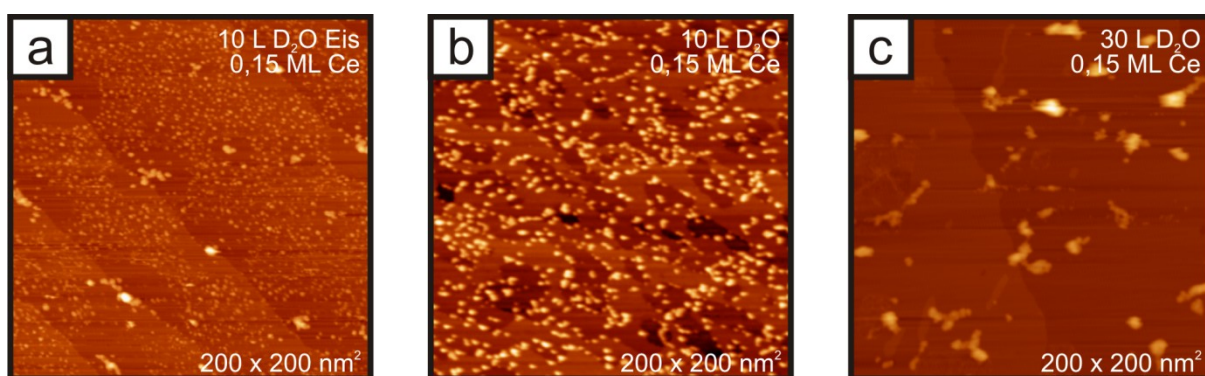


Abbildung 38: STM-Aufnahmen von CeO_x -Nanopartikeln auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen präpariert mittels WAD-Methode mit (a) D_2O -Eis bzw. (b,c) unterschiedlichen amorphen D_2O -Dosen.

Abbildung 39 a, b und c zeigt eine Probe, bei der wie in Abbildung 38 b 0,15 ML Ce auf eine 10 L Wasserlage bei 100 K aufgedampft wurden. Im Vergleich zur Sauerstoffpräparation (PVD-Methode) bei gleicher Ce-Menge (siehe Abbildung 35 d - f) ist die Partikeldichte mit $0,038 \text{ nm}^{-1}$ auf ein Viertel gesunken. Gleichzeitig ist die mittlere Höhe um 2 \AA auf $(6,9 \pm 2,4) \text{ \AA}$ gestiegen und der Partikeldurchmesser ist auf ca. 5 nm angewachsen. Wird nun durch einen zweiten Zyklus die Ce-Menge auf das Anderthalbfache erhöht, so erhöht sich die Partikeldichte um ein Achtel auf $0,043 \text{ nm}^{-1}$, während die mittlere Partikelhöhe mit $(6,5 \pm 2,6) \text{ \AA}$ konstant bleibt und sich der Partikeldurchmesser um 1 nm auf ca. 6 nm erhöht. Durch zusätzliche WAD-Zyklen lässt sich also die Ceroxidpartikeldichte erhöhen, ohne deren Höhe zu beeinflussen. Allerdings bilden sich Partikelagglomerate, so dass der mittlere Partikeldurchmesser steigt.

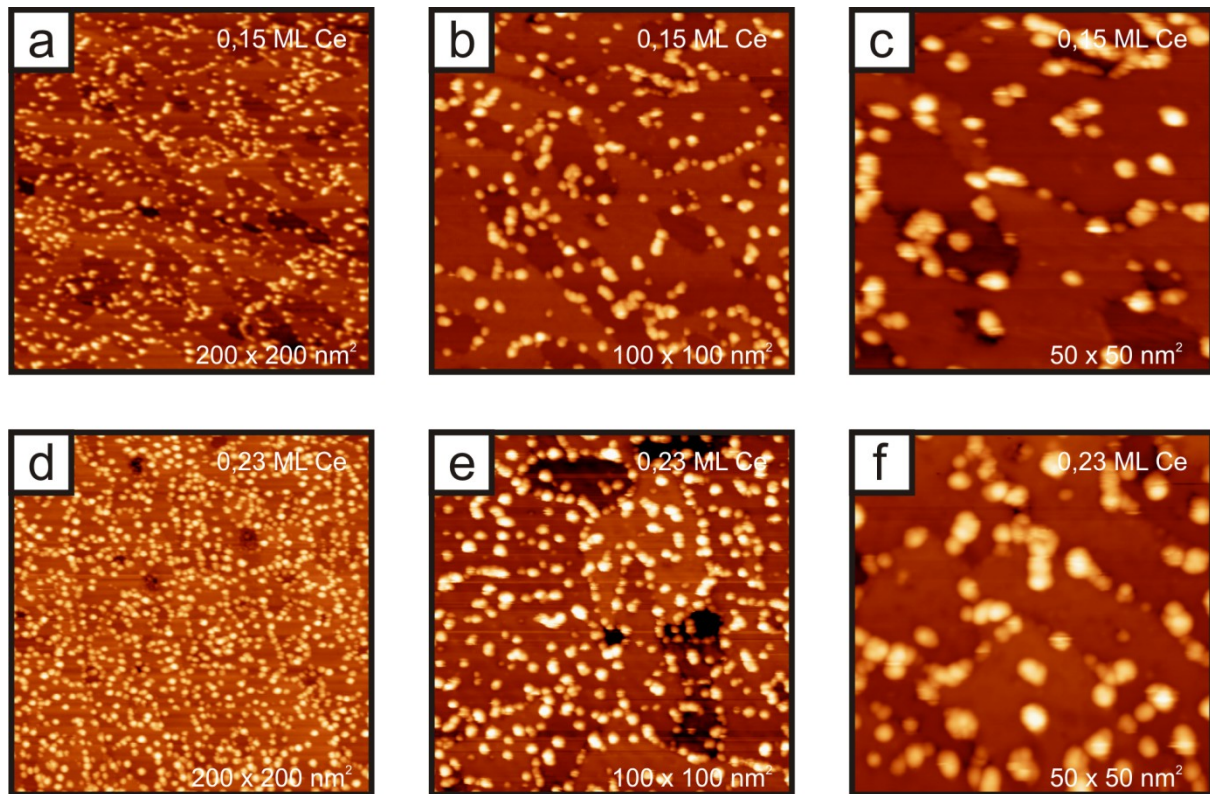


Abbildung 39: STM-Aufnahmen von CeO_x -Nanopartikeln präpariert mittels WAD Methode und 10 L D_2O auf dem einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilme / $\text{Mo}(112)$ mit von links nach rechts wachsender Auflösung bei einer Bedeckung von (a) – (c) 0,15 ML Ce und nach einem zweiten WAD-Zyklus mit einer Bedeckung von (d) – (f) 0,23 ML Ce

5.3.1 XPS

Das Ce 3d-XP-Spektrum (siehe Abbildung 40) zeigt, dass Cer, welches unter UHV-Bedingungen verdampft wurde, auf der Wasserlage hauptsächlich den Oxidationszustand +3 einnimmt. Wird die Probe auf 600 K erhitzt, um das Wasser vollständig zu sublimieren, erhöht sich der Anteil an Ce^{4+} . Das Signal der Ceroxidnanopartikel, die per WAD präpariert wurden, ähnelt nun im Aussehen stark dem Signal für sauerstoffpräparierte (PVD-Methode) Ceroxidnanopartikel bei knapp achtfacher Bedeckung ($3 \text{ \AA} \text{ CeO}_x$). Durch diesen Vergleich lässt sich der Ce^{3+} -Gehalt der WAD präparierten Ceroxidnanopartikel auf ca. 40 % abschätzen.

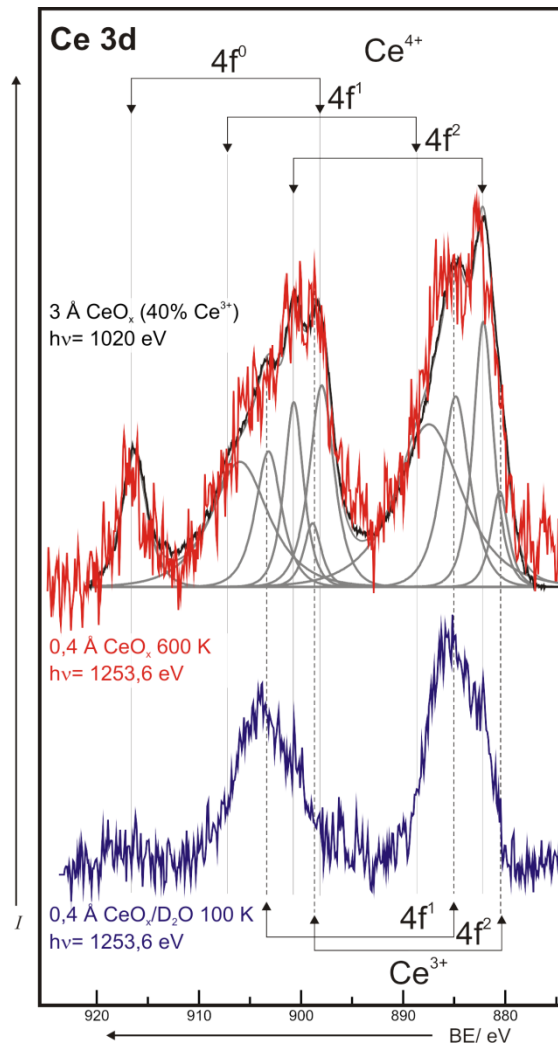


Abbildung 40: (oben) XP-Spektrum (Mg K α -Strahlung) der Ce 3d Region von 0,4 Å CeO_x (rot) präpariert mittels WAD-Methode; Diesem wurde zum Vergleich das skalierte Spektrum ($h\nu = 1020$ eV) von 3 Å CeO_x (schwarz) präpariert mittels PVD Methode unterlegt. (unten) XP-Spektrum (Mg K α -Strahlung) der Ce 3d Region von 0,4 Å CeO_x vor der Sublimation der Wasserpufferlage (blau)

5.4 IRAS

5.4.1 Phononen

Der Vergleich von IRA-Spektren vor und nach der Präparation der CeO_x-Nanopartikel zeigt je nach Präparationsmethode einen unterschiedlichen Einfluss auf das Phononsignal des einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilms (siehe Abbildung 41). Die Präparation der CeO_x-Nanopartikel mittels WAD-Methode hat kaum Einfluss auf die Intensität (~75 %) und Halbwertsbreite (~125 %) des ursprünglichen Phononsignals der Siliziumoxidunterlage. Bei gleicher CeO_x-Bedeckung verursacht die PVD-Präparation eine Reduk-

tion der Phononenintensität ($\sim 50\%$) auf die Hälfte bei gleichzeitiger Verdoppelung der Halbwertsbreite (200%).

Die deutliche Verringerung und Verbreiterung des Phononensignals deutet auf eine starke Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Film hin. (vgl. Metallsubstrate auf Al_2O_3 [207] bzw. Vanadiumoxid auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen [28])

Aufgrund der geringeren Partikeldichte bei der WAD-Präparation wird hierbei der Siliziumoxidfilm weniger gestört.

5.4.2 CO-IRAS

Eine CO-Adsorption nach dem Dosieren von 20 L CO (Sättigung) bei 100 K wird nicht beobachtet. Wie bei dem $\text{CeO}_2(111)$ -Film (siehe Kapitel 3.6) zeigt sich ein CO_2 -Adsorptionssignal. Dies besteht anders als beim Film nur aus einem Absorptionssignal bei ca. 2348 cm^{-1} . Für sauerstoffpräparierte (PVD) Ceroxidnanopartikel ist dieses Signal ungefähr drei bis viermal intensiver als für WAD-präparierte Ceroxidnanopartikel und scheint in direktem Zusammenhang mit der ebenso viel größeren Partikeldichte zu stehen.

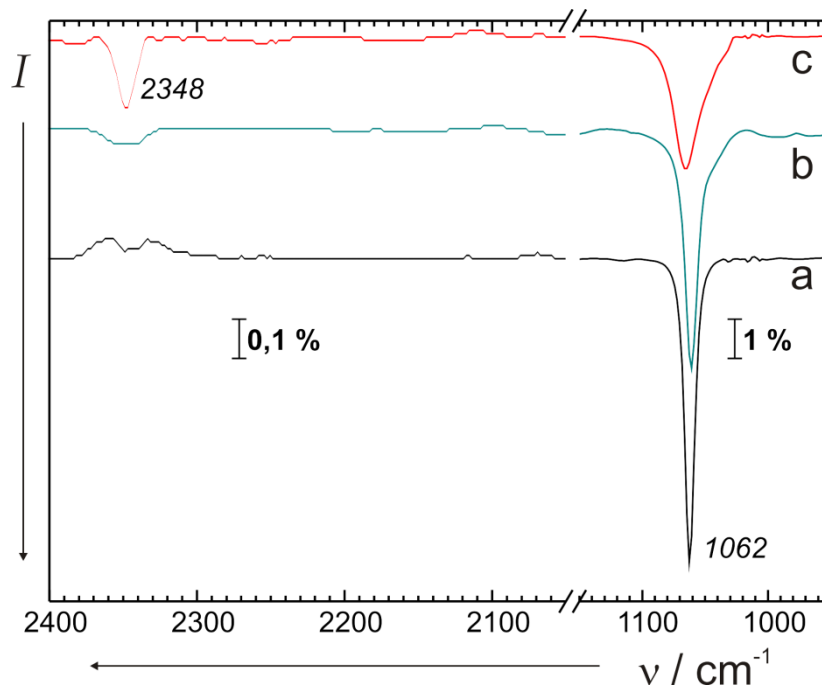


Abbildung 41: IRA-Spektren von $0,4\text{ Å}$ CeO_x -Nanopartikeln auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen präpariert nach (b) WAD- und (c) PVD-Methode im Vergleich zum reinen Film (a) nach CO-Adsorption (Sättigung); links CO und CO_2 Region; rechts Phononregion

Wie in Kapitel 3.6 bereits diskutiert, zeigen IR-Spektroskopiestudien an Ceroxid der CO-Adsorption zugeschriebene IR-Signale [92,154,155,156,161,162] . Diese werden

hauptsächlich in CO-Atmosphäre zwischen bei einer Frequenz zwischen 2120 und 2177 cm^{-1} beobachtet [92,154,155,156] . An $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen physisorbiert CO nur sehr schwach, während es laut Rechnungen an der (110) und (100) sowie an Defekten bindet [157,158,159,160] . Wie HRTEM Messungen zeigen, bestehen Ceroxidnanopartikel aus abgeschnittenen Oktaedern, die größtenteils (111)-, aber auch (100)- und (110)-Oberflächen und mit kleiner werdender Partikelgröße einen hohen Anteil an niedrig koordinierten Ce-Atomen an Stufenkanten und Ecken aufweisen [199,200,208,209] . Das trotz dessen keine CO-Streckschwingungen beobachtet wird, könnte daran liegen, dass die CO-Moleküle nicht senkrecht zur Metallsubstratoberfläche ausgerichtet sind und damit im IRAS kaum zu erkennen sind (siehe Kapitel 2.4). Es ist auch vorstellbar, dass mögliche CO-Adsorptionsplätze bereits mit CO_2 -Molekülen besetzt sind.

6 Au auf verschiedenen Ceroxidsubstraten

Die heterogene Katalyse durch Gold ist ein sehr interessantes Gebiet, dass insbesondere durch die Entdeckung katalytischer Eigenschaften von Goldnanopartikeln ($< 5\text{ nm}$) auf Oxiden von Masatake Haruta [39,40,41] zu hoher Aufmerksamkeit und einer großen Anzahl wissenschaftlicher Publikationen geführt hat.

Es wurde gezeigt, dass Gold für eine Reihe von katalytischen Prozessen effektiv ist, unter anderem für die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen [39,40,42], die selektive Oxidation von Propen zu Propenoxid [43], für Wasser-Gas-Verschiebungsreaktionen oder auch water-gas-shift (WGS) Reaktionen genannt [44,45,46,47], die NO-Reduktion [210], die selektive Hydrierung von Ethin oder Butadien [211] oder für die Veresterung von Ethanol und Methanol [212,213], um nur einige wichtige Beispiele zu nennen.

Obwohl gerade für die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen eine große Anzahl wissenschaftlicher Publikationen speziell die Grundlagen der Aktivität von Gold untersuchen, sind die physikalischen Ursachen, der genaue Reaktionspfad und die aktiven Plätze weiterhin unklar und Objekt anhaltender Diskussionen [48,49,50,51,52,53,54].

Es wurde gezeigt, dass die Partikelgröße einen entscheidenden Faktor für die Aktivität von Gold darstellt. So zeigen Partikel mit einem Durchmesser von 2 nm bis 4 nm die höchste Aktivität [40]. Sie ist unabhängig vom Substrat mehr als zwei Größenordnungen höher als für Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm bis 30 nm. Die Aktivität korreliert mit der Anzahl niederkoordinierter Au-Atome [52].

Die Partikelgröße hat nicht nur Einfluss auf die Anzahl niederkoordinierter Au-Atome, sondern auch auf die Bindungslänge und elektronische Struktur der Au-Cluster, was eventuell die mögliche Oxidation dieser Cluster begünstigt [214].

In Studien von Valden et al. [215] zeigen Experimente an Au/TiO₂, dass nur bei zweilagigen Partikeln eine erhöhte Aktivität beobachtbar ist. Die Autoren interpretieren diese Ergebnisse damit, dass einlagige Partikel eine große Bandlücke aufweisen, während Partikel mit drei oder mehr Lagen metallische Eigenschaften zeigen. Zweilagige Au-Partikel liegen mit einer Bandlücke von 0,2 eV – 0,6 eV dazwischen und zeigen damit Eigenschaften eines Halbleiters [215]. Atomar aufgelöste STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)-Aufnahmen zeigen, dass bis zu zweilagige Au-Partikel auf TiO₂(110) zur Anpassung an das Substrat ihre geometrische und elektronische Struktur rekonstruieren [216].

Nicht nur als Nanopartikel zeigt Au katalytische Eigenschaften. Die beobachtete Aktivität des „inversen“ Modellkatalysatorsystems Ceroxidnanopartikel / Au(111) in WGS-Reaktionen [217] und der Nachweis von CO-Oxidation an mit atomaren Sauerstoff bedeckten Au(111)-filmen weisen darauf hin, dass Sauerstoffspezies (O oder OH) auf dem Au möglicherweise eine entscheidende Rolle für die Aktivität von Au-Katalysatoren spielt [218]. Au als Volumenmaterial ist im Allgemeinen nicht in der Lage, molekularen Sauerstoff zu spalten. Kürzlich durchgeführte Experimente an nanoporösem Au (mit Spuren von Ag) zeigen jedoch, dass dieses eventuell in der Lage sein könnte O₂ zu dissoziieren [219,220]. Eine andere mögliche Quelle für O bzw. OH wäre die Unterlage.

So zeigen Au-Partikel auf reduzierbaren Oxiden (z. B.. CeO₂ oder TiO₂) eine höhere Aktivität als auf nicht reduzierbaren Oxiden (z. B.. SiO₂ oder Al₂O₃) [52].

Unter den reduzierbaren Oxiden zeigt Au/CeO₂ die höchste Aktivität [3], insbesondere wenn Ceroxid als Nanopartikel vorhanden ist [5]. Dieser Effekt wurde der Anwesenheit von kationischen Goldspezies zugewiesen [221,222,223]. In DFT-Rechnungen zeigen abweichende Resultate: Während einige Rechnungen auf regulären CeO₂(111)-Plätzen kationische Au-Spezies propagieren [224,225,226], ist in anderen Rechnungen das Gold neutral [227,228]. An irregulären Plätzen ist laut den meisten Rechnungen mit Aufladungseffekten zu rechnen. So soll Au an Sauerstofffehlstellen negativ geladen sein [224,225,226] während es an Ce-Fehlstellen und anstelle eines Ce-Ions im Kristallgitter positiv geladen sein könnte [46,224,226,229]. Die Stabilisierung von teilweise positiv geladenen Au-Spezies im Kristallgitter wird auch von einigen experimentellen Daten unterstützt [44,46,230].

Im Folgenden werden Goldnanopartikel auf CeO₂(111)-Filmen und auf CeO_x-Nanopartikel präpariert. Durch XPS- und IRAS-Messungen nach CO-Adsorption wird speziell auch die Anwesenheit positiv geladener Goldspezies überprüft. Der Oxidationszustand von Gold wird sehr oft durch die Streckschwingungsfrequenz von CO adsorbiert auf Au bestimmt [86,149,221,231,232,233]. Es ist allgemein bekannt, dass CO auf metallischen Goldpartikeln einfach koordiniert (a-top-sites) adsorbiert und eine Streckschwingungsfrequenz von ~2110 cm⁻¹ aufweist [88,231]. Diese ist im Vergleich zum Gasphasenwert 2143 cm⁻¹ rot-verschoben. Die CO-Adsorption an Übergangsmetallen wird im Blyholder Modell durch σ -Bindung und π^* -Rückbindung erklärt. Durch den Transfer von d-Band-elektronen in das antibindende π^* -Orbital des CO-Moleküls wird dessen Bindungslänge vergrößert. Das führt zu einer Verringerung der Streckschwingungsfrequenz [95].

CO-Streckfrequenzen von 2200 cm^{-1} bis 2150 cm^{-1} werden im Allgemeinen positiv geladenen $\text{Au}^{\delta+}$ zugeordnet, Frequenzen von 1800 cm^{-1} bis 2050 cm^{-1} negativ geladenen $\text{Au}^{\delta-}$ zugeordnet [86,88]. So wird z. B. Au welches mit Farbzentren eines MgO-Films wechselwirkt negativ aufgeladen und zeigt je nach Partikelgröße CO-Streckfrequenzen von 2000 cm^{-1} bis 2070 cm^{-1} [88]. Weniger verstanden sind die beobachteten CO-Streckfrequenzen zwischen 2010 cm^{-1} und 2140 cm^{-1} . In einigen Publikationen werden diese Bande mit adsorbiertem CO auf teilweise oxidiertem Au in Verbindung gebracht [5,232,234]. In anderen Studien werden diese der CO-Adsorption auf kleinen metallischen Au-Clustern zugeschrieben [51,231]. In Clusterexperimenten [87] wurde gezeigt, dass die CO-Streckfrequenz an geladene Au-Clustern abhängig von der Polarität, der Größe der Au-Cluster und von der CO Bedeckung ist: Für positiv geladene Au-Cluster verschiebt sich die Frequenz mit steigender Clustergröße von $\sim 2180\text{ cm}^{-1}$ für Au_3 auf $\sim 2135\text{ cm}^{-1}$ für Au_{10} und konvergiert voraussichtlich zu 2110 cm^{-1} . Bagus et al. [98] haben in „Ab initio“-Berechnungen von CO an $\text{Au}^{+,0,-}$ -Cluster zeigen können, dass die Hauptursache dieser Verschiebung in erster Linie in der Wechselwirkung des elektrostatischen Feldes mit dem CO-Dipol (Stark Effekt) liegt, welche mit wachsender Partikelgröße schnell abnimmt und in zweiter Linie in der reduzierten π^* -Rückbindung für positiv geladene Au-Cluster. Der Rückschluß von CO-Streckfrequenzen auf den Ladungszustand von Gold ist sehr indirekt: Unter Umständen kann adsorbiertes CO einen Ladungstransfer induzieren, sodass es auf ursprünglich neutralen Au-Atomen zu einem Frequenzverschiebungen kommt [235].

Der Oxidationszustand von Gold lässt sich auch durch XPS-Messungen bestimmen. Dieser verursacht eine z. B. eine Verschiebung der Au 4f-Bande zu positiven Energien [236]. Diese Verschiebung ist allerdings durch eine Reihe von anderen Effekten überlagert, die ebenfalls zu Änderungen der gemessenen Bindungsenergie führen können [82,83,84,237,238,239] (siehe Kapitel 2.3).

6.1 STM

6.1.1 Au / Ceroxidfilm

In Abbildung 42 a, b und c sind STM Bilder von Goldpartikel bei Raumtemperatur dargestellt, die auf einen vollständig oxidierten $\text{CeO}_2(111)$ -Film aufgetragen wurden. Die Mehrheit der Goldpartikeln ($\varnothing \sim 2,5\text{ nm}$) findet sich an Stufenkanten, während sich auf den Terrassen wenige größere Partikel ($\varnothing \sim 6,5\text{ nm}$) gebildet haben. Die dreieckige Form

der größeren Goldpartikel (siehe Abbildung 42 c) ist ein Anzeichen für kristalline Goldpartikel mit hexagonaler Oberfläche (vermutlich Au(111)).

Erhitzt man den reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Film in UHV auf 950 K, zeigen STM-Aufnahmen (siehe Abbildung 42 d, e und f) nach anschließender Golddeponierung eine andere Morphologie. Die Anzahl der Partikel an den Stufenkanten ist deutlich verringert, während die meisten Goldpartikel auf den Terrassen vermutlich an darunter verborgenen Defekten nukleieren. Diese sind bei gleicher Bedeckung im Mittel kleiner ($\varnothing \sim 4 \text{ nm}$) als die Goldpartikel auf den Terrassen des vollständig oxidierten Films. Folgende Erklärung kann hierfür herangezogen werden: Gold interagiert nur schwach mit der sauerstoffterminierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und nukleiert daher vornehmlich an Punktdefekten (meist Sauerstofffehlstellen, wie DFT-Berechnungen zeigen [240]), Domänengrenzen und Stufenkanten [241,242] . Heizen in UHV führt zu einer Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche [69,126,129,140] (siehe Kapitel 3.4) und damit verbunden zu einer erhöhten Anzahl an Sauerstofffehlstellen auf den Terrassen. Diese dienen dann als Nukleationszentren, so dass weniger Gold bis zu den Stufenkanten wandert.

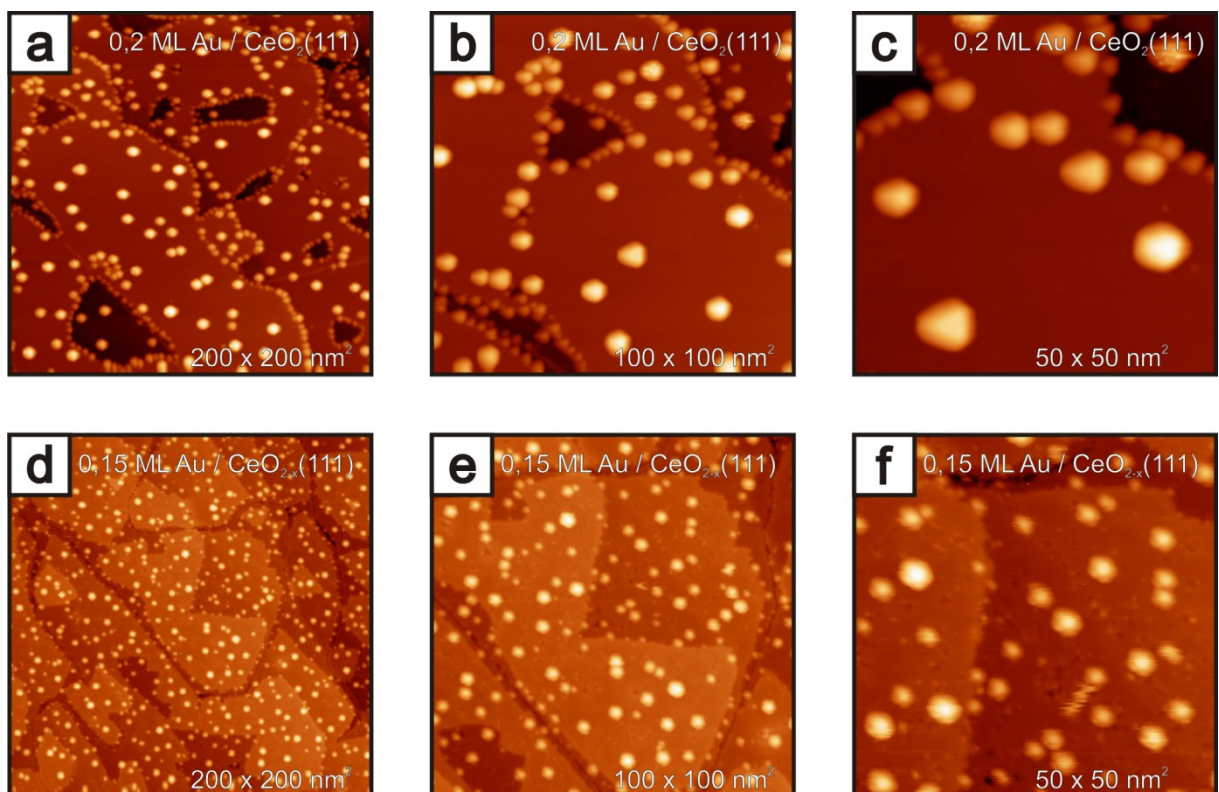


Abbildung 42: Raumtemperatur STM-Aufnahmen von Au-Partikeln auf (a-c) vollständig oxidierten und (d-f) teilweise reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen/ $\text{Ru}(0001)$ bei ähnlicher Bedeckung mit steigender Auflösung

6.1.2 Au / Ceroxidnanopartikel:

In Abbildung 43 sind STM-Aufnahmen von Ceroxidpartikeln auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen vor und nach der Golddeponierung dargestellt, die mittels PVD- und WAD-Methode (siehe Kapitel 5) präpariert wurden. Unabhängig von der Präparationsmethode zeigen die STM-Aufnahmen eine leichte Abnahme der Partikeldichte nach der Au-Deponierung. Das lässt darauf schließen, daß Gold an Ceroxidnanopartikel nukleiert, eventuell mehrere verbindet und keine eigenständigen Partikel bildet.

Nach der Au-Deponierung sind die Ceroxidnanopartikel größer (je nach Au-Menge und Partikeldichte im Mittel $\sim 6 \text{ \AA}$ höher $\triangleq \sim 2$ Lagen) und rundlicher. Dies ist ein Hinweis dafür, dass Gold die Partikel bedeckt und keine angrenzenden Au-Cluster bildet.

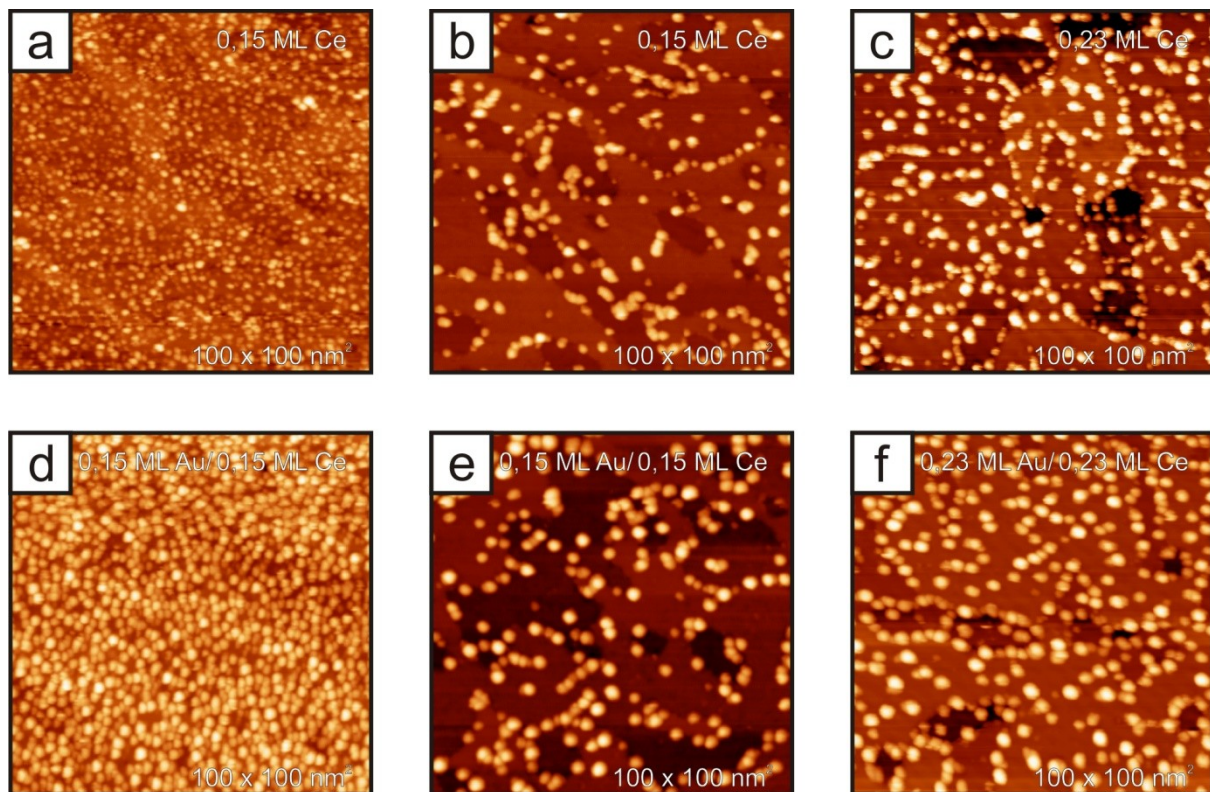


Abbildung 43: Raumtemperatur STM-Aufnahmen von CeO_x -Nanopartikel präpariert nach (a) PVD und (b) mittels einem bzw. (c) zwei WAD-Zyklen vor (a-c) und nach (d-f) der Au-Verdampfung.

6.2 XPS

6.2.1 Au / Ceroxidfilm

Anhand der Photoelektronenspektren der Au 4f Region (siehe Abbildung 44) lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Goldpartikel auf den verschiedenen Ceroxidsub-

straten vergleichen.

Wird Gold bei 100 K auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Film aufgedampft, zeigt sich ein breites Signal mit der Au $4f_{7/2}$ -Komponente bei einer Bindungsenergie von 84,3 eV. Nach dem Heizen auf Raumtemperatur erhöht sich die gemessene Bindungsenergie zu dem für massives Gold charakteristischen Wert von 84,0 eV.

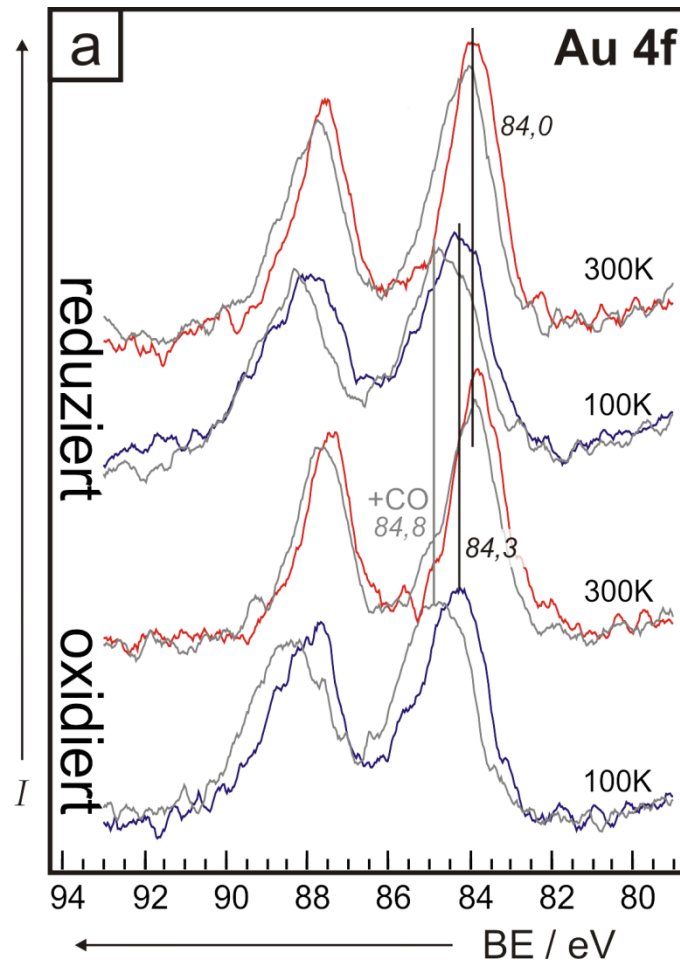


Abbildung 44: XP-Spektren der Au $4f$ -Region von 0,1 ML Au auf (oben) vollständig oxidierten bzw. (unten) teilweise reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen/Ru(0001); (blau) vor und (rot) nach dem Heizen auf 300 K; (grau) die jeweilige Probe mit adsorbiertem CO; gemessen mit Mg $K\alpha$ -Strahlung

Wird vor dem Heizen bei tiefen Temperaturen CO dosiert, erhöht sich die gemessene Bindungsenergie der Au $4f_{7/2}$ -Komponente leicht auf 84,8 eV. Adsorbiertes CO auf der auf 300 K erhitzten Probe führt zu einer Verschiebung um +0,1 eV. Das gleiche Verhalten wird für Gold auf reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen beobachtet. Die Auflösung der gemessenen Spektren reicht nicht aus, um eventuell vorhandene Komponenten in den breiten Au $4f$ -Spektren zu unterscheiden.

Westrate et al. [243] haben für 0,06 bis 4.9 MLE Au/CeO₂(111) (präpariert bei Raumtemperatur) Bindungsenergien des Au 4f_{7/2}-Signals zwischen 84,2 und 83,9 eV gemessen. Nach CO-Adsorption beobachten sie eine zusätzliche Komponente, die im Au 4f Spektrum um +0,9 eV verschoben erscheint und ordnen diese Au-CO-Komplexen zu. Die relative Intensität dieser Komponente nimmt bei geringerer Bedeckung zu; das ist ein Anzeichen dafür, dass CO nur an Kanten und Defektstellen, nicht aber an (111)-Facetten bindet. Auch die Bindungsenergie des Hauptsignals wird für geringe Au-Bedeckungen (0,06 MLE) um bis zu +0,5 eV verschoben gemessen. Dies ist im Einklang mit unseren Experimenten: Nach dem Verdampfen bei tiefen Temperaturen und geringer Bedeckung bildet Gold kleine Partikel an der Oberfläche ($\varnothing \sim 2$ nm aus Vergleich mit Au 4f Bindungsenergien aus [239] und [243]). Dies führt zu einer Verschiebung der Bindungsenergien wie schon zuvor auf z. B. auf Siliziumoxid, Titaniumoxid und Kohlenstoff beobachtet [84,237,239,244,245]. Nach dem Heizen auf Raumtemperatur sintern diese und formen größere geordnete Partikel (siehe Abschnitt 6.1). CO-Adsorption wird auch in unseren Experimenten von einer Erhöhung der Au 4f-Bindungsenergie insbesondere für die kleinen Partikel bei 100 K begleitet. Für auf 300 K erhitzte Proben ist dieser Effekt nur gering ausgeprägt, da bei den größeren, geordneteren Partikeln die relative Anzahl an Defektstellen zunimmt und damit der Anteil der Au-Atome, an denen CO bindet, geringer ist. Für Au auf reduzierten CeO₂(111)-Oberflächen liefern die Au 4f-Spektren ein sehr ähnliches Bild. Westrate et al. [242] finden das Au 4f-Signal für kleine Goldpartikel auf reduzierten CeO₂(111)-Oberflächen um $\sim +0,4$ eV verschoben, sowie eine geringere CO-Adsorption (aus dem Au 4f-Signal gewonnen). Beim Anwachsen der mittleren Partikelgröße verlieren beide Effekte an Bedeutung. Eine Ursache für die Diskrepanz zu den Messungen dieser Arbeit kann in der höheren Defektdichte der CeO₂(111)-Filme (Heizen für 5 min auf 1100 K in UHV anstatt 950 K) und damit unterschiedlichen Partikelgröße und -dichte liegen. Die Ursache der Signalverschiebung in Richtung positiver Bindungsenergien für kleine Au-Partikel wird später diskutiert (siehe unten).

6.2.2 Au / Ceroxidnanopartikel

Die XP-Spektren von Au auf Ceroxidnanopartikeln weisen einen deutlichen Unterschied gegenüber den von Au auf einem CeO₂(111)-Film auf. Die Abbildung 45 a zeigt exemplarisch Au 4f-Spektren einer mittels WAD-Methode präparierten Nano-CeO_x-Probe direkt nach der Goldverdampfung bei 100 K und nach dem Heizen auf 300 K, 400 K und

600 K. Nach den XPS-Messungen wurde im Verlauf von IRAS-Messungen bei 100 K jeweils CO adsorbiert (siehe unten). Nach der Au-Verdampfung zeigt sich im XP-Spektrum ein breites Au 4f-Signal, dessen Maximum bei 85,3 eV liegt und damit im Vergleich zum Au/CeO₂(111)-Film um ungefähr 1 eV verschoben ist. Nach dem Heizen verringert sich die gemessene Bindungsenergie des Signalmaximums auf 84,6 eV bei 300 K, 84,4 eV bei 400 K und 84,3 eV bei 600 K.

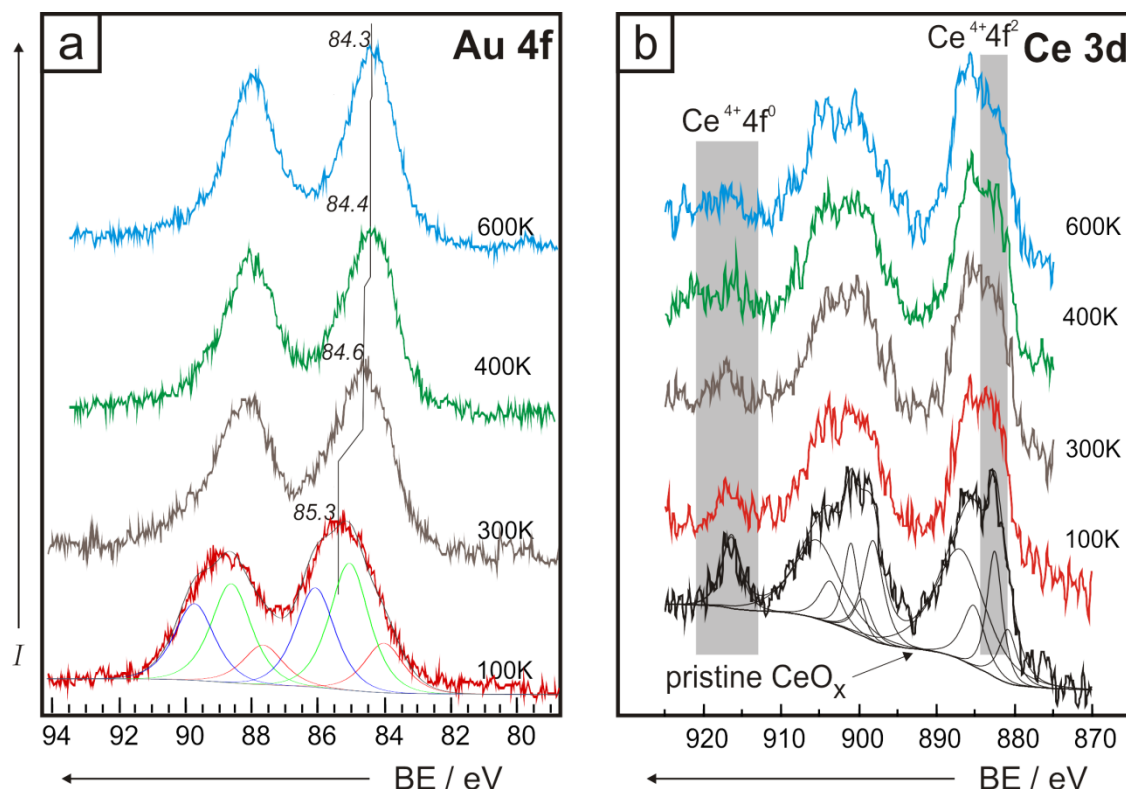


Abbildung 45: XP-Spektren der (a) Au 4f- und (b) Ce 3d-Region von WAD-präparierten 0,15 ML Au/CeO_x-Nanopartikeln/ einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen (schwarz) vor und (rot) nach der Au-Verdampfung jeweils vor CO-IRAS Experimenten und nach dem Heizen auf (grau) 300 K, (grün) 400 K und (blau) 600 K; In das Au 4f-Spektrum bei 100 K ist exemplarisch eine Kurvenanpassung eingezeichnet.

Die Signalverbreiterung bei tiefen Temperaturen kann der Größenverteilung der Goldpartikel zugeschrieben werden. Bei dem bei 100 K gemessenen Spektrum sind eventuell durch CO-Adsorption (aus dem Hintergrunddruck ($\sim 10^{-10}$ mbar) der UHV-Kammer während der Goldverdampfung) verursachte Verschiebungen zu berücksichtigen. Das Spektrum bei 100 K kann durch drei Gauß-Lorentz-Kurven bei 84,0 eV, 85,1 eV und 86,1 eV angepasst werden (siehe Abbildung 45 a). Schrittweises Heizen auf 600 K führt zu einem Anstieg des metallischen Anteils bei 84,0 eV (von 18 % auf 57 %) und einem simul-

tanen Verschwinden der Komponente bei 86,1 eV (von 36 % auf 4 %). Währenddessen bleibt die Komponente bei ~85 eV relativ konstant (46 % bis 39 %). Dies deutet darauf hin, dass ein wesentlicher Anteil der Goldpartikel selbst nach dem Heizen auf 600 K eine Bindungsenergie von 85 eV (1 eV höher als für Au/CeO₂(111)-Filme) aufweist.

6.2.3 Erklärung der Bindungsenergieverschiebung von Au 4f

Für diese Verschiebungen können sowohl „initial“ als auch „final state effects“ verantwortlich sein (siehe Kapitel 2.3). Zu den „final state effects“ gehören Effekte, die aufgrund des Photoionisationsprozesses zu einer Verschiebung der gemessenen Bindungsenergien führen z. B. durch eine veränderte Abschirmung oder Delokalisierung von Photoionszuständen der inneren Schale [82,83,84,237,238,239]. Während im Metallvolumenmaterial die Photoionszustände (positive Ladungen) effizient abgeschirmt werden, sodass die resultierende höhere kinetische Energie der Photoelektronen zu einer geringeren Bindungsenergie führt, ist dies für Metallaggregate auf Substraten mit geringer Leitfähigkeit nur begrenzt gegeben. Es bildet sich eine Ladungsverteilung auf dem Metallcluster, die zu einer positiven Verschiebung antiproportional zum Partikeldurchmesser der Bindungsenergie führt:

$$\Delta E_B \sim e^2 d^{-1},$$

wobei d der Partikeldurchmesser ist [81,82,83,84]. Der Anstieg von $\Delta E_B/d^{-1}$ ist ein Maß für die Abschirmungseffizienz durch die Valenzbandelektronen. Für Rh ([Kr]4d⁸5s¹) bzw. Pd ([Kr]4d¹⁰) auf Aluminiumoxidfilmen wurde eine Abhängigkeit von $\Delta E_B/d^{-1} = \sim 5,5 \text{ eV}\text{\AA}$ bzw. $\sim 10 \text{ eV}\text{\AA}$ gefunden. Die Elektronen des s-Orbitals führen zu einer effizienteren Abschirmung für Rh [82,83]. Für Au ([Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹) sollte die Abschirmung in noch stärkerem Maße möglich sein. Da im Mittel ~3 nm große Goldpartikel auf CeO₂(111)-Filmen eine Bindungsenergie des Au 4f-Bandes bei 84,0 eV aufweisen, entspräche die gemessene Bindungsenergie von 85,3 eV ca. dem Durchmesser eines Atoms. Minati et al. [239] haben für verschieden große Goldpartikel auf Kohlenstoffsubstraten die Bindungsenergien aus verschiedenen Quellen zusammengetragen. Es stellte sich heraus, dass die oben erwähnte Formel die Verschiebungen der Bindungsenergien nicht ausreichend erklärt. Sie formulierten in ihrer Arbeit eine empirische Formel, nach der sich die Au-Partikelgrößen aus der Verschiebung der Au 4f-Bindungsenergien berechnen lassen sollen. Dabei differenzieren sie nicht zwischen „initial -“ und „final state“ Effekten. Mason [237] stellte fest, dass die Bindungsenergieverschiebung linear von der mittleren Koordinationsnummer (also der mittleren Anzahl der Nachbaratome) der Au-Cluster abhängig ist

und erklärt dies mit einer möglichen (s,p)-d Rehybridisierung oder einem intraatomaren Ladungsaustausch. Miller et al. [214] vergleichen EXAFS Messungen von Gold- und Platinpartikeln auf verschiedenen Substraten, unter anderen auch Siliziumoxid und Ceroxid: Sie beobachten, dass die Au-Au-Bindungslänge der Goldcluster von deren Koordinationsnummer abhängt. Diese verringert sich von 2,88 Å (Au Volumenwert) bei $N_{\text{Au-Au}} = 12$ (fcc) auf 2,72 Å (94,4 %) bei einer $N_{\text{Au-Au}} \approx 3,5$ und einer entsprechenden Partikelgröße von 0,5 nm. Dieser Effekt ist für Partikelgrößen unter 3 nm relevant. Für die Verschiebung der Bindungsenergien in XP-Spektren wird auch von Miller et al. Rehybridisierung angenommen, d. h. für größere Au-Cluster ändert sich die Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ auf $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10-x}6s^{1+x}$.

Theoretische Berechnungen der Bindungsenergien für Au 4s für Au_{13} von Bagus [85] ergeben, dass die Bindungsenergie durch eine Verringerung der Bindungslängen auf 94,5 % des Volumenwertes zu einer Verschiebung um 0,52 eV führt. Dies ist hauptsächlich durch „initial state“ Effekte bestimmt und wird vor allem durch den Einfluss der 5d Elektronen hervorgerufen. Diese Verschiebung wirkt ebenso auf die Au 4f-Bande.

Laut STM-Aufnahmen (siehe Abschnitt 6.1) bedeckt Gold die CeO_x -Nanopartikel mit einer nur ca. zweilagigen Schicht. In dieser dünnen Schicht könnte eine Verringerung der Au-Au-Bindungslängen eine Verschiebung der Bindungsenergien zur Folge haben. Allerdings wäre selbst dies nicht ausreichend, um eine Verschiebung von mehr als 1 eV zu erklären.

Miller et al. [214] beobachten, dass kleine Goldpartikel (< 3 nm) in Luft zu ca. 10 % zu Au^{3+} oxidiert werden. Eine Oxidation könnte auch hier die Verschiebung der Bindungsenergie um mehr als 1 eV erklären.

In dem von Gold bedeckten Ceroxid nimmt nach der Au-Verdampfung die Ce^{4+} -Konzentration ab (siehe Abbildung 45 b). Diese reduziert sich weiter nach dem Heizen auf 400 K und 600 K. Die Messungen deuten darauf hin, dass Gold unter diesen Bedingungen Ceroxid reduziert. Sie sind vollständig konsistent mit der Analyse der Au 4f-Spektren, die deutliche Anteile von oxidiertem Gold auf Ceroxidnanopartikeln zeigt. Zu einem ähnlichen Schluss kommen auch Skoda et al. nach Photoelektronenspektroskopiemessungen an mit Au dotierten Ceroxidfilmen auf Cu(111) [230]. Die beobachtete stärkere Reduktion des Ceroxids in Verbindung mit Gold wird der Bildung von Au-Ceroxid-Verbindungen zugeschrieben, die von einem Ladungstransfer von Au in das Ce 4f Band begleitet wird.

6.3 IRAS

6.3.1 Au / Ceroxidfilm

Die Abbildung 46 zeigt IRA-Spektren, die das Dosieren von 5 L CO auf Au/CeO₂(111)-Film bei 100 K verfolgen. Auf dem vollständig oxidierten Film (links) wächst die Intensität der Absorptionsbanden für die CO-Streckschwingung bei 2124 cm⁻¹ mit steigender CO-Dosis. Bei der Sättigungsbedeckung teilt sich diese möglicherweise durch Restrukturierung der CO-Moleküle in zwei Banden bei 2130 cm⁻¹ und 2117 cm⁻¹ auf. Langsames Heizen auf 300 K führt im Wesentlichen zu umgekehrtem Verhalten. Gleichzeitig kommt es zu morphologischen Veränderungen, die sich in einer Verschiebung des Au 4f-Signals von 84,3 eV zum Volumenwert von 84,0 eV im XPS äußert (siehe Abschnitt 6.2). Bei einer anschließenden CO-Dosierung bei 100 K zeigt sich in den IRA-Spektren eine einzelne Absorptionsbande bei 2109 cm⁻¹. Diese Frequenz ist charakteristisch für CO auf metallischem Gold und wird auch für Gold auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen gemessen [86,231] (siehe Kapitel 4.3).

IRA-Spektren, die die CO-Adsorption auf Gold verfolgen, welches auf teilweise reduzierte CeO₂(111)-Filme aufgetragen wurde, zeigen bis auf einem anderen Intensitätenverhältnis zwischen den Absorptionsbanden bei 2130 cm⁻¹ und 2117 cm⁻¹ sowie im Erscheinen einer schwachen Schulter bei 2152 cm⁻¹ ein sehr ähnliches Verhalten. Nach dem Heizen auf 300 K und anschließender CO-Dosis bei 100 K, bildet sich wie zuvor eine einzelne Absorptionsbande leicht verschoben bei 2112 cm⁻¹ aus.

Die Signalschulter bei 2152 cm⁻¹ könnte im Prinzip positiv geladenem Au zugeordnet werden [86]. Um dies zu verifizieren, wurde das Experiment auf mehreren stärker reduzierten (durch längeres Heizen in UHV bzw. bei höheren Temperaturen) CeO₂(111)-Filmen wiederholt. Es zeigte sich tatsächlich eine Zunahme des Signals bei 2152 cm⁻¹, allerdings war in STM-Aufnahmen die Bildung von tiefen Löchern im Film zu beobachten. Daraufhin wurden CO-Adsorptionsexperimente an Gold auf sauerstoffbedecktem Ru(0001) durchgeführt. Nach dem Dosieren von CO auf das bei 100 K aufgetragene Gold bildete sich eine starke Absorptionsbande bei 2155 cm⁻¹ – 2160 cm⁻¹, die beim Heizen auf 300 K verschwand. Erneute CO-Dosen bei 100 K führte zu einer Absorptionsbande bei 2128 cm⁻¹ mit nur ca. einem Zehntel der ursprünglichen Intensität. Der Ursprung dieses interessanten Verhaltens ist unklar. Dessen Klärung übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit. Wird angenommen, dass die Signalintensität proportional zur CO-Bedeckung ist,

entspräche die Schulter bei 2152 cm^{-1} aus Abbildung 46 b weniger als 3 % der Oberfläche, das durchaus dem Anteil offener O/Ru-Flächen entsprechen könnte.

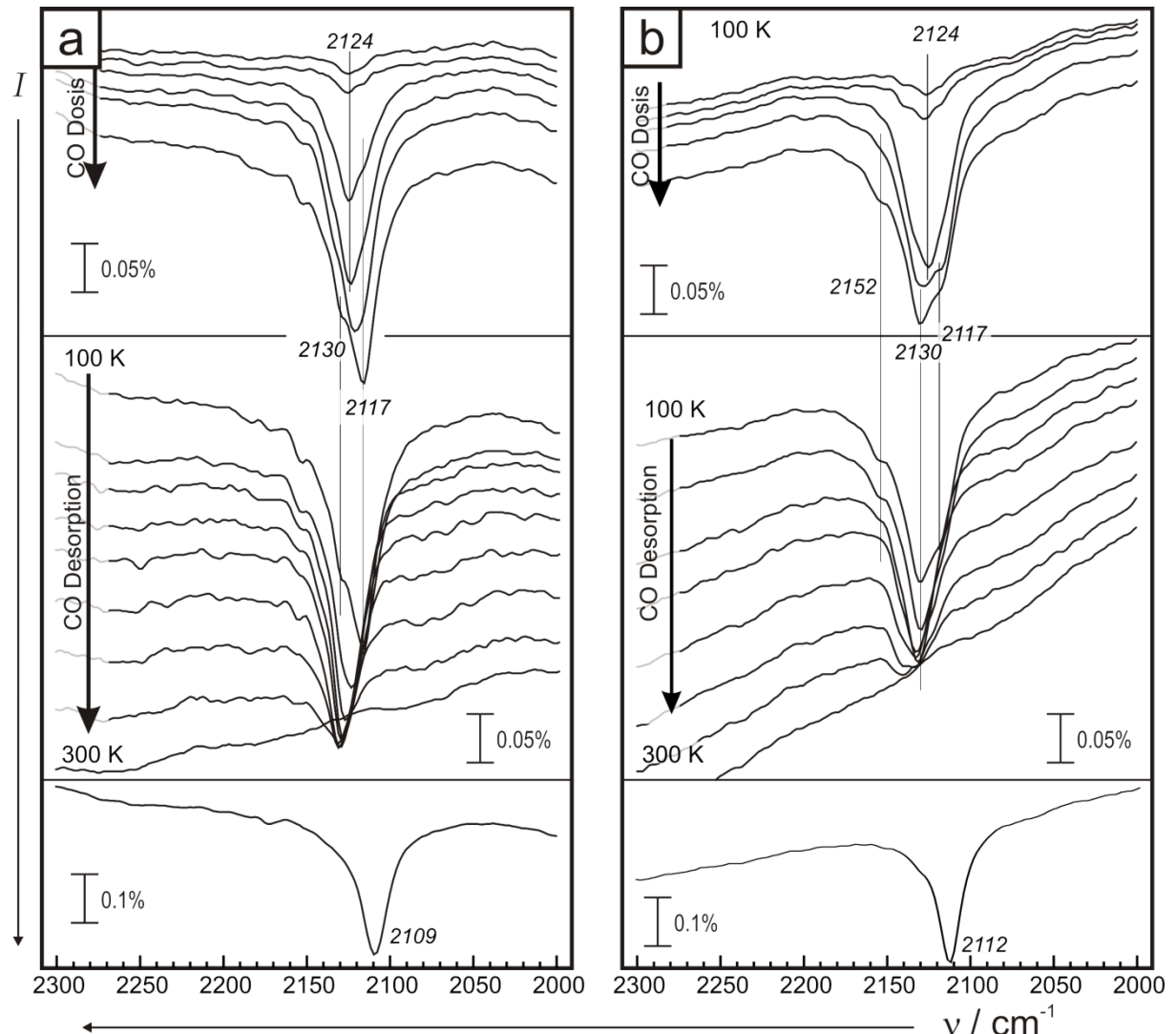


Abbildung 46: Serie von IRA-Spektren von CO Adsorption bei 100 K auf 0,1 ML Au auf (links) vollständig oxidierten bzw. (rechts) teilweise reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen, bei (a,d) steigender CO-Bedeckung, (b,e) während des langsamen Heizens auf 300 K und (c,f) erneuter CO-Adsorption

Naya et al. [149] haben ebenfalls CO-Adsorptionsstudien an Gold auf oxidierten und reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen mittels IRAS durchgeführt. Sie beobachten für bei 85 K aufgedampften 0,1 ML Au auf oxidierten $\sim 2,5$ ML dicken $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen nach dem Dosieren von CO bei ebenfalls 85 K eine Absorptionsbande bei $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$. Für Gold auf reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen beobachten sie IRA-Spektren ähnlich zu denen aus Abbildung 46 b, allerdings mit einem ausgeprägtem Signal bei 2150 cm^{-1} . Heizen auf 280 K führt zur Desorption von CO. Nach erneuter CO-Adsorption ist das Signal bei

2150 cm^{-1} verschwunden. Es zeigt sich ein einziges Signal bei 2115 cm^{-1} , das sich nach einem weiteren Heizzyklus auf 2107 cm^{-1} verschiebt. Naya et al. [149] ordnen die Banden um 2130 cm^{-1} und 2150 cm^{-1} adsorbiertem CO auf teilweise positiv geladenen Goldpartikeln ($\text{Au}^{\delta+}$ bzw. $\text{Au}^{\delta++}$) zu, die Sauerstofffehlstellen besetzen. Die Reduktion der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen geschah nicht durch Heizen, sondern mittels ESD (Elektronen Stimulierte Desorption); gleichwohl ist es für die nur 2,5 Lagen dicken Filme wahrscheinlich, dass diese offene O/Ru-Flächen aufweisen. Die Güte der Filme konnte für die IRAS-Experimente nicht durch STM-Aufnahmen kontrolliert werden.

In Verbindung mit den XPS-Messungen und STM-Aufnahmen von $\text{Au/CeO}_2(111)$ -Filmen lassen sich die IRA-Spektren folgendermaßen interpretieren:

Bei der Goldverdampfung bei 100 K auf den $\text{CeO}_2(111)$ -Film bilden sich kleine Au-Cluster, die schon beim Heizen auf 300 K zu metallischen Goldpartikel sintern. Diese besetzen vor allem Stufenkanten und Defekte. Da auf den reduzierten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen die Au-Partikel aufgrund der höheren Dichte möglicher Nukleationszentren (Sauerstofffehlstellen und Stufenkanten) im Mittel kleiner sind, zeigt sich bei der CO-Adsorption eine kleine Abweichung in der CO-Streckfrequenz als Resultat eines Partikelgrößeneffektes (siehe auch [51]).

6.3.2 Au / Ceroxidnanopartikel

Im Weiteren wurde die CO-Adsorption auf CeO_x -Nanopartikeln untersucht. Abbildung 47 zeigt IRA-Spektren von 10 L CO (Sättigungsbedeckung) adsorbiert bei 100 K auf 0,15 ML Au auf CeO_x -Nanopartikeln, präpariert mittels (a) PVD- oder (b und c) WAD-Methode direkt nach der Präparation bei 100 K und nach dem Heizen auf 300 K, 400 K und 500 K bzw. 600 K. Für soeben präparierte Proben zeigt das Maximum der Absorptionsbande der CO-Streckschwingung zwischen 2133 cm^{-1} (a) und 2124 cm^{-1} (b) ein ähnliches Bild wie für die CO-Adsorption an $\text{Au/CeO}_2(111)$ -Filmen. Nach dem Heizen auf 300 K und anschließender CO-Dosis bei 100 K zeigt sich im Vergleich zu CO auf $\text{Au/CeO}_2(111)$ -Proben ($\sim 2110 \text{ cm}^{-1}$) nur eine geringe Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz auf 2128 cm^{-1} bzw. 2120 cm^{-1} (siehe Abbildung 47 a bzw. b). Weiteres Heizen verursacht zusätzliche Rotverschiebungen; der typische Wert $\sim 2109 \text{ cm}^{-1}$ für metallisches Gold wird jedoch nicht erreicht.

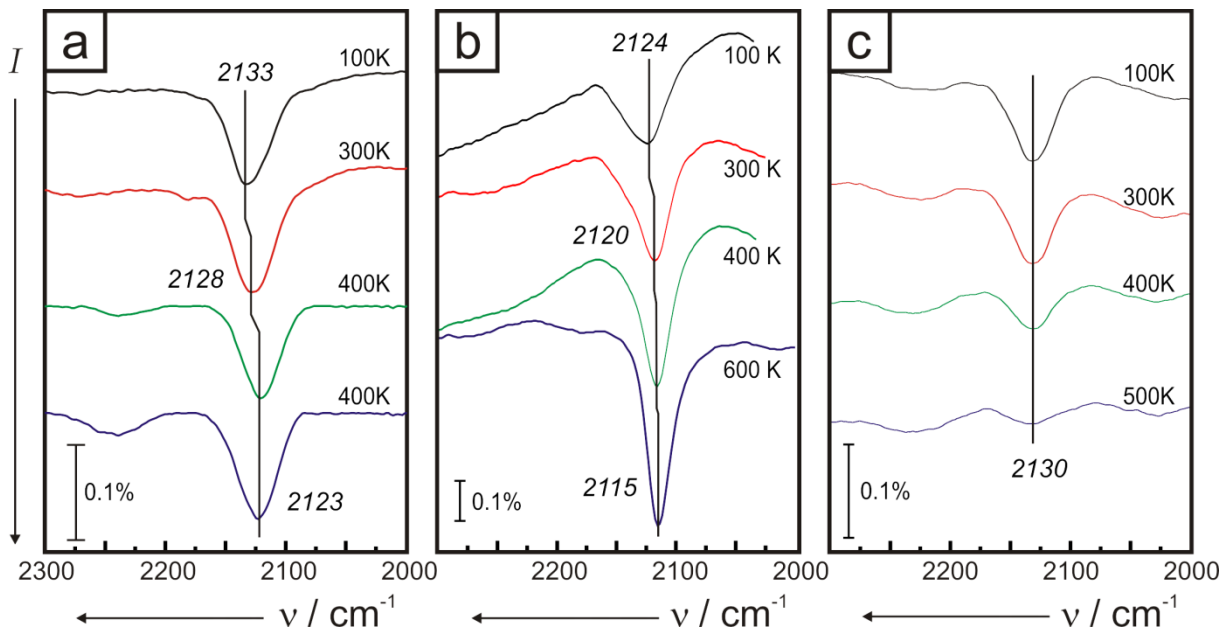


Abbildung 47: IRA-Spektren von 20 L CO-Adsorption (Sättigung) bei 100 K auf 0,15 ML Au auf (a) 0,15 ML CeO_x (PVD), (b) 0,15 ML CeO_x (WAD) und 0,23 ML CeO_x (2 x WAD) jeweils nach dem Heizen zur angegebenen Temperatur.

CeO_x -Nanopartikel scheinen kleine Goldnanopartikel gegen den Sinterprozess zu stabilisieren, der beim Heizen für Gold auf Ceroxidfilmen stattfindet. Die höhere CO-Streckfrequenz, die für Au auf PVD-präparierte CeO_x -Nanopartikel gemessen wurde, ist den durch höhere Partikeldichte kleineren Au-Partikeln zuzuschreiben. Wird bei ähnlicher Partikelgröße die Partikeldichte und damit die Ceroxidmenge durch weitere WAD-Zyklen erhöht (siehe Kapitel 5.3), verteilt sich die gleiche Menge Au (0,15 ML) auf mehr Partikel, welches zu einem geringeren Au: CeO_x -Verhältnis führt. In Abbildung 47 c sind IRA-Spektren für die CO-Adsorption an solch einer Probe dargestellt. Es zeigt sich, dass die CO-Streckfrequenz bei 100 K mit 2130 cm^{-1} höher ist als für die Probe in Abbildung 47 b. Das kann durch die Bildung kleinerer Au-Partikel erklärt werden. Interessanterweise bleibt diese Frequenz selbst nach dem Heizen auf 300 K und erneuter CO-Adsorption bei 100 K unverändert. Weiteres Heizen auf 400 K führt jedoch zu einer Reduktion der Signalintensität. Nach dem Heizen auf 500 K ist kaum eine Absorptionsbande für die CO-Streckschwingung zu erkennen. Da XPS-Messungen die Anwesenheit von Au durch ein Au 4f-Signal bei 84,6 eV belegen, gibt es zwei mögliche Erklärungen: entweder adsorbiert CO nicht bei 100 K, oder das Molekül ist parallel zur Metallunterlage orientiert, so dass es wegen der Auswahlregeln für IRAS (siehe Kapitel 2.4) unsichtbar ist.

Wird bei erhöhter CeO_x -Partikeldichte ebenso mehr Au auf die Probe gebracht, zeigt sich

ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 47 b. Das heißt, es wird keine Verringerung des CO-Signals nach dem Heizen beobachtet. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei geringer Goldbedeckung Au stärker mit dem CeO_x in Wechselwirkung tritt und möglicherweise in die CeO_x -Nanopartikel segregiert.

6.4 Zusammenfassung

Kombinierte XPS- und CO-IRAS-Messungen zeigen, dass partiell geladene $\text{Au}^{\delta+}$ Spezies bei der Au-Verdampfung auf Ceroxidsubstraten bei 100 K und geringer Bedeckung gebildet werden. Auf $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen sintern diese durch Heizen auf 300 K zu größeren Au-Partikeln, die metallische Eigenschaften zeigen. Dagegen können auf Ceroxidnanopartikel $\text{Au}^{\delta+}$ Spezies gegen Sintern stabilisiert werden. Gold interagiert stark mit den Ceroxidnanopartikeln und kann in diese bei höheren Temperaturen segregieren. Die Wechselwirkung scheint starke Ladungsumverteilungen zwischen Au und den Ceroxidnanopartikeln zu beinhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Au-dotierte Ceroxidfilme beobachtet [230]. Eine starke Wechselwirkung zwischen Au und dem Ceroxid und ein eventueller Einbau in das Ceroxidgitter hat laut theoretischen Betrachtungen einen großen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Gold [226,229,230,246].

Laufende Untersuchungen an Au auf Siliziumoxidnanopartikeln deuten darauf hin, dass auch diese kleine $\text{Au}^{\delta+}$ -Spezies stabilisieren können. Allein der Nachweis geladener Au-Spezies wird nicht genügen, um die immer noch Fragen aufwerfende Katalyse durch Gold vollständig zu verstehen. Eine mögliche Sauerstoffdissoziation an Au und/oder von CO vom Partikel zum Substrat („spill-over“-Effekte) oder die Migration von Sauerstoffspezies vom Substrat zum Partikel („reverse-spill-over“-Effekte) und dessen Grenzschicht müssen dafür untersucht werden. Als nächsten Schritt könnten TPD-Messungen zum Teil darüber Aufschluss geben und Hinweise über die Aktivität der hier präparierten Au/Ceroxid-Modellsysteme sowie mögliche Reaktionspfade der Katalyse durch Gold an diesem System liefern.

7 Vanadiumoxid / Ceroxid(111)film / Ru(0001)

7.1 Einleitung

Geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren haben durch ihre hohe Aktivität hinsichtlich selektiver Oxidationsreaktionen große Aufmerksamkeit erhalten [4,10,11,12,13,14,15]. Es wurde gezeigt, dass die Reaktivität stark vom Trägermaterial abhängt [4,10,11,15], wobei reduzierbare Oxide wie Ceroxid, Titandioxid und Zirkonoxid für oxidative Dehydrierung (ODH) viel höhere Umsatzfrequenzen aufweisen als nicht reduzierbare Oxide wie Siliziumoxid und Aluminiumoxid [4,15]. Die strukturelle Charakterisierung der Katalysatoren wurde vor allem mit Raman, UV-VIS-Spektroskopie (siehe [10,16,17,18,19,20,21,22] und den darin enthaltenen Referenzen) sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie [23,24] durchgeführt. Die damit gewonnenen Messergebnisse führten zur Annahme, dass Vanadiumoxidkatalysatoren aus isolierten und polymeren Strukturen aufgebaut sind, die den Oxidträger einlagig benetzen (sog. „monolayer catalysts“). Um die Oberflächenchemie von Vanadiumoxid zu untersuchen, wurden verschiedene Modellsysteme wie beispielsweise Vanadiumoxideinkristalle [25], dünne Filme [26] sowie auf planen Metalloxidträgern aufgebrachte Vanadiumoxidcluster [27,28,29,30,31,32] experimentell mit oberflächenphysikalischen Methoden oder mittels Computerberechnungen [33,34,35,36,37,38] untersucht. Für das Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität sind wohldefinierte Systeme erforderlich. Von den reduzierbaren Metalloxidträgern ist Ceroxid gut geeignet, diese Beziehung näher zu untersuchen, da es sich als geordneten dünnen Film mit bekannter Oberflächenterminierung präparieren lässt [71,72] (siehe Kapitel 3). Bisherige Untersuchungen versuchten, die Struktur und Reaktivität von Vanadiumoxid auf $\text{CeO}_2(111)$ mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) sowie temperaturprogrammierter Desorption (TPD) aufzuklären [30,32]; die atomare Struktur konnte dennoch nicht entschlüsselt werden.

Unter kombinierter Verwendung von hochauflösender Rastertunnelmikroskopie (STM), Infrarot- Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) sowie Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung, konnte im Rahmen dieser Arbeit die Bildung von monomeren $\text{O}=\text{V}^{5+}\text{O}_3$ -Spezies auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche bei geringeren Bedeckungen nachgewiesen werden. Erstmals wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der durch STM bestimmten Nuklearität der Vanadiumoxidspezies (monomerisch, trimerisch und polymerisch) sowie deren Schwingungseigenschaften nachgewiesen. Es zeigte sich, dass

Ceroxid Vanadium im Oxidationszustand +5 stabilisiert, welches zur teilweisen Reduktion des Ceroxidträgers führt. Unterstützt werden die Ergebnisse durch Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT) der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sauer am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. Die Befunde belegen, dass die Ceroxidoberfläche kleine Vanadiumoxidspezies wie Monomere und Trimere stabilisiert, die bei höherer Bedeckung und steigenden Temperaturen zu einlagigen Inseln agglomerieren. Diese Stabilisierung könnte für die erhöhte Aktivität in ODH-Reaktionen verantwortlich sein. Tatsächlich zeigen Vanadiumoxidspezies mit geringer Nuklearität Aktivitäten bei viel geringeren Temperaturen [8,247] als Vanadiumoxidspezies bei höheren Bedeckungen, deren Reaktivität wiederum starke Ähnlichkeit mit Vanadiumoxidclustern auf Silizium- und Aluminium-oxidsubstraten aufweist [27,29] .

7.2 STM, IRAS und XPS von Vanadiumoxid auf CeO₂(111)

Abbildung 48 a und b zeigen die Anwesenheit monomerer Vanadiumoxidspezies auf CeO₂(111) bei niedriger Bedeckung (ca. 0,15 V/nm² und 0,7 V/nm²). Diese STM-Aufnahmen demonstrieren, dass sich beim Aufdampfen von Vanadium auf dünnen CeO₂(111)-Filmen in Sauerstoffumgebung zufällig verstreute Vanadiumoxidspezies bilden. Das Fehlen bevorzugter Nukleationsplätze deutet, anders als bei Gold auf CeO₂(111)-Filmen (siehe Kapitel 6.1), auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Vanadium und dem darunter liegenden Ceroxid hin. Im atomar aufgelösten Bild (Einschub in Abbildung 48 a) scheinen die beiden hervortretenden Punkte (3 Å im Durchmesser und 1,8 Å in der Höhe) Monomere zu sein, deren Höhe in Abhängigkeit von der Tunnelspannung zwischen 1,8 Å bei 2,2 V und 0,9 Å bei 3 V variiert. Diese Vanadiumoxidmonomere scheinen sich auf den Erhebungen des Ceroxidsubstrats zu befinden. Bei etwas höherer Bedeckung (0,7 V/nm²) sind ebenfalls Monomere die dominierende Spezies, allerdings sind vereinzelt auch Dimere und Trimere erkennbar (siehe Einschub Abbildung 48 b).

Das IRA-Spektrum der entsprechenden Probe aus Abbildung 48 b ist in Abbildung 48 d mit einem Adsorptionssignal bei 1006 cm⁻¹ dargestellt. Basierend auf Vergleichen zu Frequenzen von Vanadyl(V=O)-Streckschwingungen anderer Vanadiumoxidsysteme sowie vergleichbarer Verbindungen, deren Werte in der Region zwischen 990 cm⁻¹ und 1040 cm⁻¹ liegen [4,11] , kann das beobachtete Adsorptionssignal der Vanadylschwingung zugeordnet werden. Das IR-Spektrum legt nahe, dass die mittels STM beobachteten Vanadiumoxidmonomere mit der Vanadylgruppe senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind.

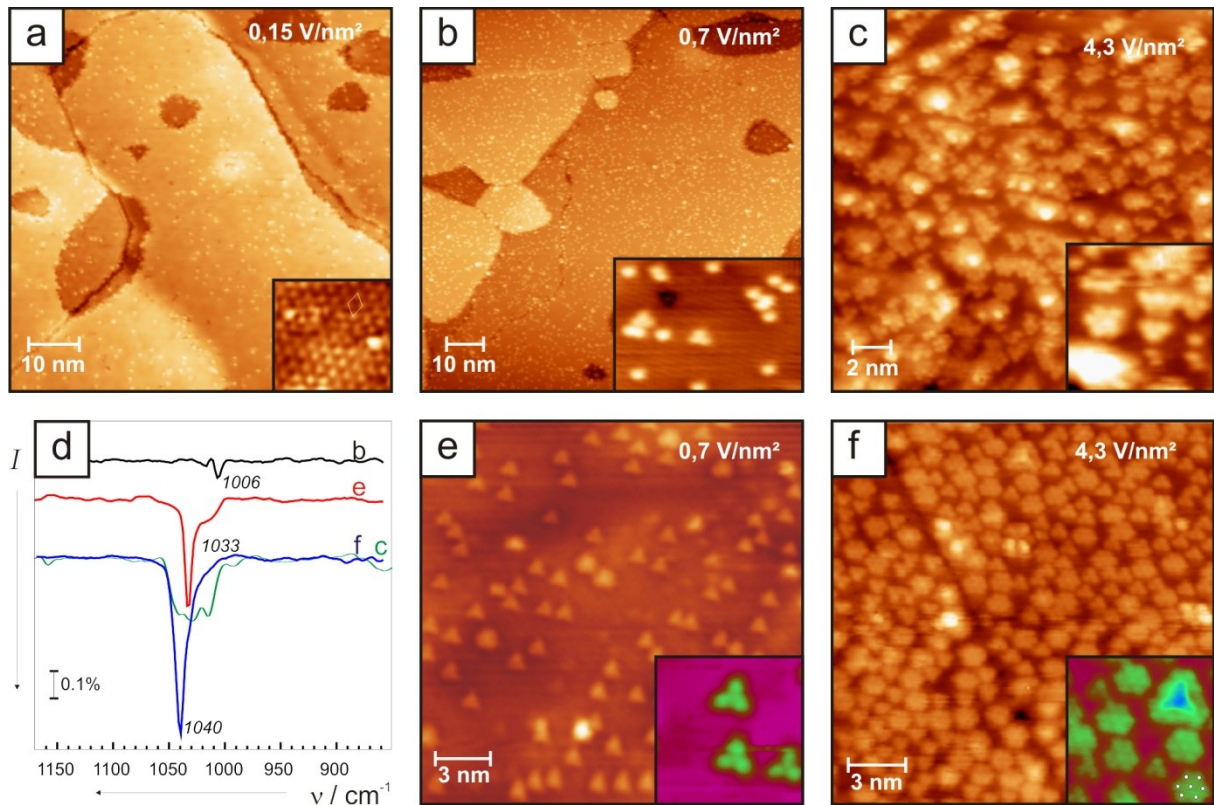


Abbildung 48: STM-Aufnahmen bei Raumtemperatur von VO_x auf einem $\text{CeO}_2(111)$ -Film nach dem Heizen in Sauerstoff auf 300 K mit einer Vanadiumbedeckung von (a) $\sim 0,15 \text{ V/nm}^2$ (b) $\sim 0,70 \text{ V/nm}^2$ und (c) $\sim 4,3 \text{ V/nm}^2$. (e) und (f) sind STM Bilder der Proben aus (b) und (c), die nach dem Heizen auf 700 K aufgenommen wurden. Die Einschübe zeigen höher aufgelöste Bilder der Vanadiumoxidspezies wie Monomere (a,b), Dimere und Trimere (b, c) sowie Heptamere (f). Die Aufnahmen wurden unter folgenden Tunnelkonditionen gemessen: (a) $U = 2,2 \text{ V}$ und $I = 0,19 \text{ nA}$, (b) $U = 3,0 \text{ V}$ und $I = 0,10 \text{ nA}$, (c), $U = 3,2 \text{ V}$ und $I = 0,035 \text{ nA}$, (e) $U = 3,1 \text{ V}$ und $I = 0,014 \text{ nA}$, (f) $U = 3,0 \text{ V}$ und $I = 0,11 \text{ nA}$. In (d) sind die IRA-Spektren für die Proben aus den STM Aufnahmen b(schwarz), c(grün), e(rot) und f(blau) dargestellt.

7.2.1 PE-Spektren bei niedrigen Vanadiumoxidbedeckungen

Darüber hinaus zeigen PES-Messungen, dass bei geringer Bedeckung Vanadium vollständig oxidiert ist und damit den Oxidationszustand +5 einnimmt (nachgewiesen durch ein $\text{V } 2p_{3/2}$ -Kernlevelsinal bei 517 eV [248] (siehe Abbildung 49). In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen [32,249] ist die Vanadiumdeponierung verbunden mit einer teilweisen Reduktion der Cerionen im CeO_2 -Film, wie das Anwachsen des Ce 4f-Signals im PE-Spektrum zeigt. Die Intensität des Signals korreliert direkt mit der Ce^{3+} -Konzentration [140] .

Obwohl das V 3d sowie das Ce 4f Band ähnliche Bindungsenergien besitzen [248], kann ein Beitrag von Vanadium ausgeschlossen werden, da dieses im +5 Oxidationszustand vorliegt und das V 3d-Band daher unbesetzt bleibt. In diesem Fall sind Ce-O-Bindungen durch die Bildung von V-O-Bindungen geschwächt, was zu einer teilweisen Ce-Reduktion führt. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit dem bereits vorgeschlagenen Modell, bei dem VO_4 -Tetraeder über drei Sauerstoffatome mit Ceratomen des Substrats verankert sind, während eine V=O-Gruppe entlang der Oberflächennormale orientiert ist [4].

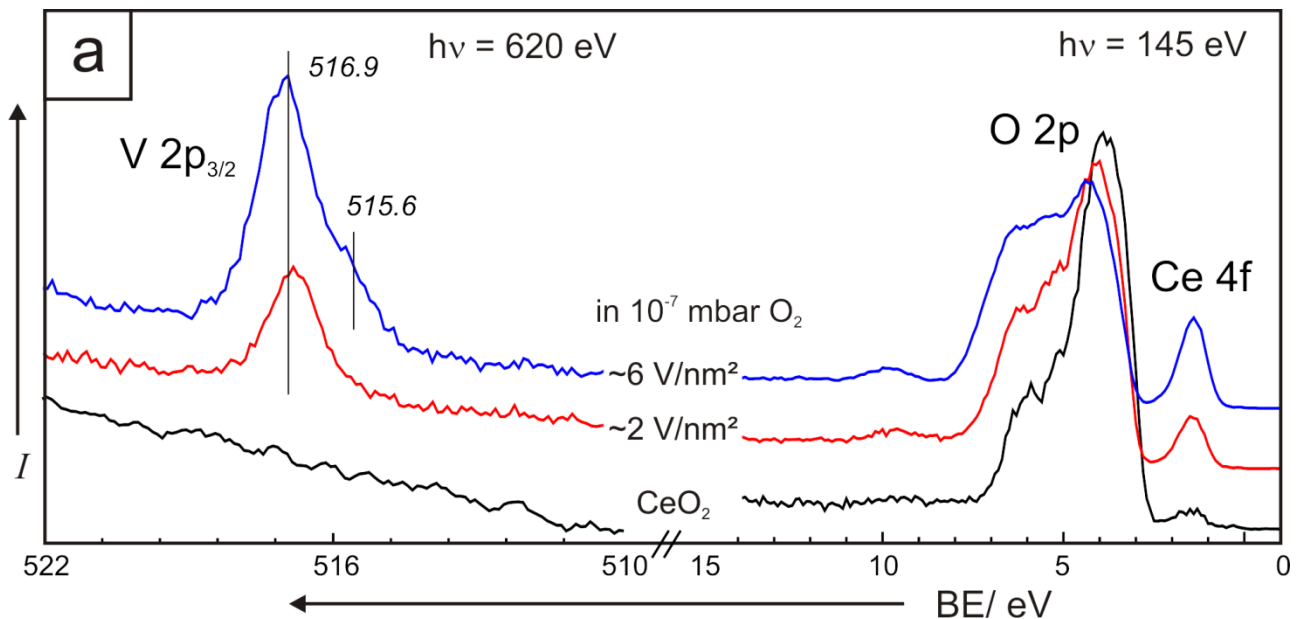


Abbildung 49: Kombinierte PE-Spektren der V 2p- und der Valanzbandregion für zwei in O_2 deponierten Vanadiumbedeckungen auf $\text{CeO}_2(111)$ werden mit dem reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Film verglichen.

Wachsende Vanadiumoxidbedeckungen haben bei tiefen Temperaturen eine höhere Dichte von Monomeren sowie die Bildung von Dimeren, Trimeren (Abbildung 48 b) und undefinierten größeren Agglomeraten mit einer breiten Größenverteilung zur Folge (Abbildung 48 c). Die Existenz größerer Agglomerate deutet auf ein kinetisch begrenztes Wachstum der Vanadiumpartikel hin. Bemerkung: Die Koexistenz von Mono-, Di-, Tri- und Heptameren beweist, dass diese Aggregate wirklich auf der Oberfläche vorhanden sind und nicht nur elektronischen Effekten zugeordnet werden können.

Das Zentrum des größten Clusters im Einschub der Abbildung 48 f hat eine scheinbare Höhe von $(2,3 \pm 0,3) \text{ \AA}$. Das ist ungefähr doppelt so hoch wie die der anderen Vanadiumoxidspezies. Das Wachstum mehrlageriger Vanadiumpartikel (siehe Abbildung 48 c und f) könnte die Ursache für das Auftreten der Signalschulter bei niedriger Bindungsenergie

gie im V 2p-Band bei höherer Bedeckung (siehe Abbildung 49) sein. Die Bindungsenergie der Schulter entspricht der von Vanadium im Oxidationszustand 3+. Gleichzeitig gewinnt das PES Signal bei 2 eV an Intensität, entweder auf Grund weiterer Reduktion der Ceratome, der Besetzung des V 3d-Valenzbandes oder beider Ursachen.

Das zu Abbildung 48 c entsprechende IRA-Spektrum (Abbildung 48 d Spektrum c) zeigt eine breite Absorptionsbande im Bereich der Vanadylstreckschwingung. Sie scheint aus mehreren Absorptionssignalen zusammengesetzt zu sein, die von den Vanadylstreckschwingungen der Vanadiumoxidspezies unterschiedlicher Nukleation herrühren. Eine genaue Zuordnung ist bei einer so vielfältigen Morphologie nicht möglich.

Die Abbildung 48 e und f zeigen, das Heizen zur Agglomeration und Ordnung der verschiedenen Spezies führt. Bestimmte Partikelgrößen scheinen stabiler als andere zu sein. Die STM-Aufnahme in Abbildung 48 e zeigt die in Abbildung 48 b verwendete Menge an Vanadiumoxid (ca. $0,7 \text{ V/nm}^2$) nach dem Heizen auf 700 K. Dabei sind die Monomere und vereinzelt Dimere zu Trimeren verschmolzen (siehe Einschub in Abbildung 48 e). Der Abstand der Punkte innerhalb der Trimere beläuft sich auf $(3,7 \pm 0,2) \text{ \AA}$. Das liegt im Bereich der Gitterkonstante von $\text{CeO}_2(111)$ ($3,83 \text{ \AA}$) sowie dem Abstand von benachbarten V=O-Gruppen in $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ ($3,5 - 3,6 \text{ \AA}$). Die scheinbare Höhe der Trimere beläuft sich auf $(1,0 \pm 0,3) \text{ \AA}$ bei 3,0 V Tunnelspannung. Dies entspricht in etwa der Höhe der Monomere und weist auf eine flächige Verankerung mit der Oberfläche hin.

Das IRA-Spektrum (Abbildung 48 d Spektrum e) der zur aus Abbildung 48 e entsprechenden Probe besitzt ein Adsorptionssignal für Vanadylschwingungen bei 1033 cm^{-1} , d. h. eine Blauverschiebung von ca. 25 cm^{-1} im Vergleich zu den Monomeren. Diese kann dem Einsetzen der Dipol-Kopplung zwischen benachbarten V=O-Gruppen in den Trimeren zugeschrieben werden.

Nach dem Heizen der Probe aus Abbildung 48 c ($4,3 \text{ V/nm}^2$) auf 700 K (siehe Abbildung 48 f) sind größere Vanadiumoxidagglomerate, welche aus sieben Erhebungen bestehen, erkennbar. Die zuvor verschiedenartigen Partikel haben sich geordnet und überwiegend Trimere und Heptamere gebildet. Die Heptamere haben eine hexagonale Form, dessen Punkte einen Abstand von $(3,7 \pm 0,2) \text{ \AA}$ bei einer Höhe von $(1,3 \pm 0,3) \text{ \AA}$ bei 3,0 V Tunnelspannung aufweisen. Das entspricht in etwa den Trimeren, die ebenfalls in Abbildung 48 f sichtbar sind. Die Kanten der Vanadiumoxidaggregate sind entlang der kristallografischen Richtungen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ausgerichtet. Darüber hinaus folgt die Ausrichtung der Trimere der Rotationsdomänenstruktur der Ceroxidunterlage (siehe Do-

mängengrenze in Abbildung 48 f). Dies legt nahe, dass V=O-Gruppen in den Monomeren, Trimeren und Oligomeren auf dem Substrat die gleichen Plätze besetzen.

Auch das IRA-Spektrum der in Abbildung 48 f abgebildeten Probe zeigt ein geordnetes Bild als vor dem Heizen (siehe Abbildung 48 d Spektrum f (700 K) versus Spektrum c (300 K)). Es zeigt sich ein einzelnes Absorptionssignal bei 1040 cm^{-1} . Im Vergleich zu den Spektren bei geringerer Bedeckung (Spektrum b und e) verschiebt sich die Frequenz der Vanadylschwingungen weiter zu 1040 cm^{-1} . Sie nähert sich damit den Frequenzen ($\sim 1045\text{ cm}^{-1}$) an, die für Vanadiumoxidcluster auf Siliziumoxid und Aluminiumoxid beobachtet wurden, bei denen dreidimensionale V=O-terminierte V_2O_3 -Nanopartikel vorherrschen [27,28] sowie für vanadylterminierte $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen [250] .

Die kombinierten STM und IRAS-Messungen zeigen eine deutliche Blauverschiebung der Vanadylfrequenzen bei der Vergrößerung der Clustergröße von Mono- zu Polyvanadaten. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu früheren Zuordnungen für Vanadiumoxid/Ceroxid-Pulverkatalysatoren, bei denen die niedrige Ramanfrequenz (1017 cm^{-1}) den polymeren und die höheren Frequenzen den isolierten Vanadiumoxideinheiten zugeschrieben wurden [15,22] . Allerdings basierte die letztgenannte Zuordnung ausschließlich auf spektroskopischen Messungen in Abhängigkeit der Vanadiumbedeckung, während in der vorliegenden Studie Monomere mittels STM abgebildet werden und eine direkte Korrelation zwischen Struktur- und Spektroskopiemessungen festgestellt werden kann.

7.3 Zusammenhang mit DFT-Berechnungen

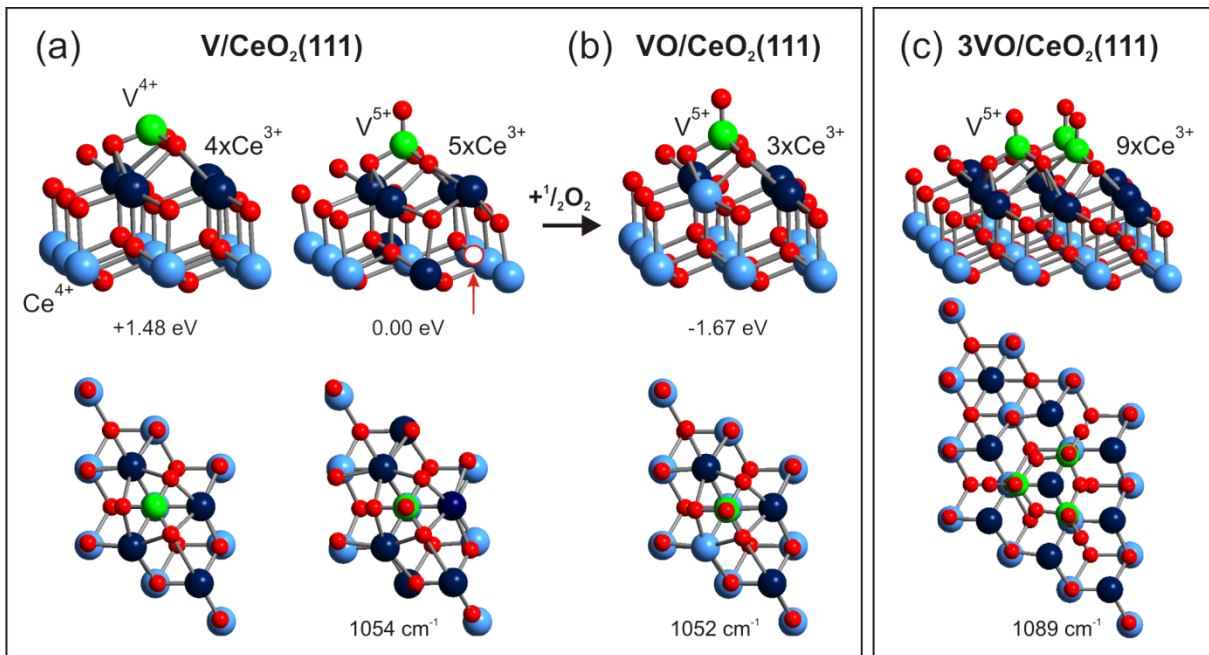


Abbildung 50: Seiten- und Draufsicht von (a) V, (b) VO- und (c) 3VO-Spezies auf $\text{CeO}_2(111)$. (N.B.: V/CeO_2 -Berechnungen entsprechen UHV-Deponierung, während VO/CeO_2 -Berechnungen Deponierung in O_2 -Umgebung simulieren.) Große hell- und dunkelblaue Kugeln repräsentieren Ce^{4+} - und Ce^{3+} -Ionen, während Grüne die V-Ionen darstellen. Der Oxidationszustand von V ist beschriftet. Kleinere Kugeln entsprechen O-Atomen. Ein roter Pfeil sowie ein offener Kreis deuten die Sauerstofffehlstelle an. Die (unskalierte) Vanadylstreckfrequenz für die entsprechende Struktur ist beschriftet. Es sind die in der Rechnung verwendeten (2×2) - und die (3×3) -Oberflächeneinheitenzellen. Bereitgestellt von der AG von J. Sauer, Humboldt-Universität zu Berlin; aus [7]

Die DFT-Ergebnisse der Arbeitsgruppe von Prof. Sauer stehen im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen von Vanadiumoxidmonomeren und -trimeren. Wird ein Vanadiumatom auf eine defektfreie $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche gebracht, werden vier Elektronen vom V 3d-Orbital in die Ce 4f-Orbitale transferiert und somit vier Ce^{3+} -Ionen gebildet, wobei das Vanadiumatom mit einem Elektron im d-Band den Oxidationszustand +4 einnimmt (Abbildung 50 a). Es existiert jedoch eine isomere Struktur des $\text{V}/\text{CeO}_2(111)$ -Systems mit viel geringerer Energie (1,48 eV geringer), in der die Sauerstoffatome umgeordnet sind. Dabei bildet sich eine Vanadylbindung, wobei eine Sauerstofffehlstelle in der dritten Sauerstofflage (sog. „sub-surface defect“) entsteht (Abbildung 50 a). Diese Struktur verfügt über fünf Ce^{3+} -Ionen und einem Vanadium im Oxidationszustand +5. Diese $\text{V}=\text{O}$ -

Gebilde auf der gestörten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (d. h. die Ceroxidoberfläche mit einer oberflächennahen Sauerstofffehlstelle) sind voraussichtlich stabile Monomere unter stark reduzierenden Bedingungen (UHV bei hohen Temperaturen) [251]. Bei milderen Bedingungen (in Anwesenheit von O_2 und bei tieferen Temperaturen) werden V=O -Gebilde auf defektfreien $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen stabil. Dabei ist durch den Transfer von drei Elektronen in die Ce 4f-Orbitale und damit die Bildung von drei Ce^{3+} -Ionen das Vanadium ebenfalls im Oxidationszustand +5 vorhanden (Abbildung 50 b). Diese Rechnungen belegen, dass unabhängig davon, ob V oder beliebige VO_n auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche gebracht werden, Ceroxid das Vanadium immer im Oxidationszustand +5 stabilisiert (siehe [251] für $n>1$).

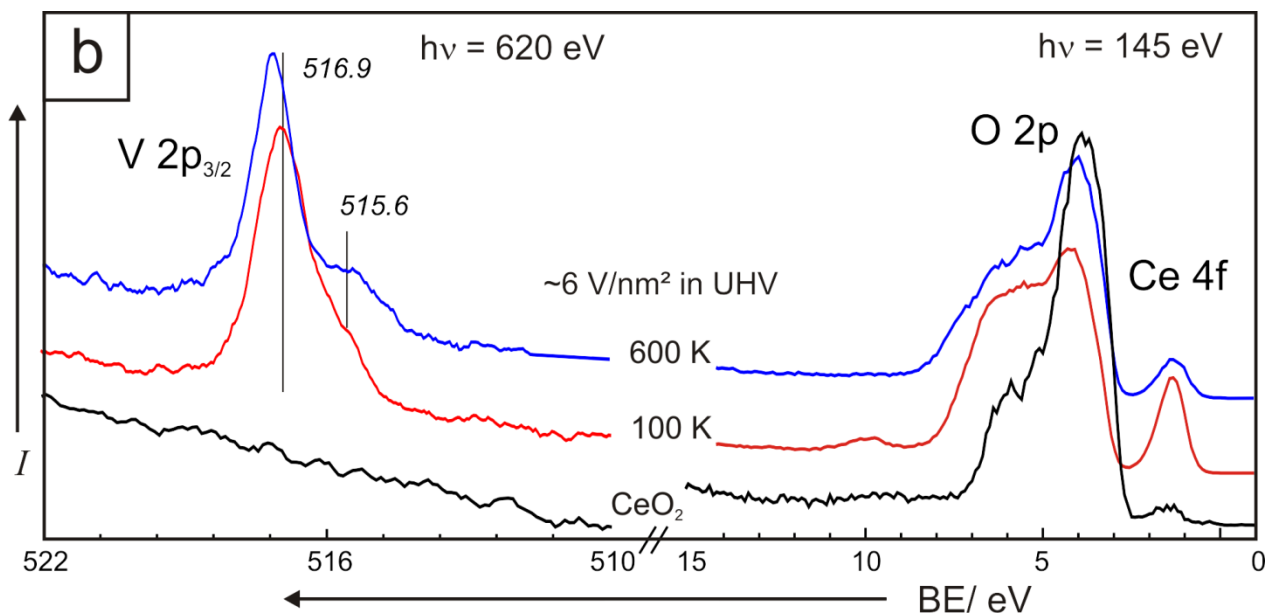


Abbildung 51: PE-Spektren für in UHV deponiertes Vanadium einer Bedeckung bei 100 K und bei 600 K im Vergleich zum unbedeckten $\text{CeO}_2(111)$ -Film.

Gemäß den Berechnungen zeigt sich nach der Verdampfung von Vanadium unter UHV-Bedingungen anhand der PE-Spektren (Abbildung 49 b), dass Vanadium selbst unter diesen Bedingungen den Oxidationszustand +5 auf der Ceroxidoberfläche einnimmt. Gleichzeitig ist eine Reduktion der Ce-Ionen festzustellen. Interessanterweise reduziert sich der Anteil an Ce^{3+} -Ionen an der Oberfläche beim Heizen auf 600 K. Vermutlich werden die Sauerstofffehlstellen durch den Sauerstoff tieferer Ceriumoxidschichten aufgefüllt. Allerdings wird der Oxidationsgrad des unbedeckten Films nicht wiederhergestellt. Dies entspricht vollständig den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, da die mit Vanadiumoxid bedeckte defektfreie $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche Ce^{3+} -Anteile aufweisen sollte.

Die V=O-Gebilde beider Systeme (V/CeO₂- und VO/CeO₂) sind oberhalb der Oberflächensauerstoffatome eines dreifachkoordinierten Muldenplatzes (threefold hollow site) direkt über dem Sauerstoffatom der zweiten Sauerstofflage positioniert und weisen entlang der Oberflächennormalen. Sie sind über drei Sauerstoffatome (V-O-Ce³⁺) mit der Oberfläche verankert. Diese VO/CeO₂-Struktur (Abbildung 50 b) wurde bereits in Referenz [38] mit einer sehr ähnlichen V=O-Schwingungsfrequenz (1051 cm⁻¹ [38] vs. 1052 cm⁻¹) berechnet. In Übereinstimmung mit dem Experiment ist die berechnete V=O-Schwingungsfrequenz bei den Monomeren deutlich geringer als die der berechneten vanadylterminierten V₂O₃-Oberfläche (1072 cm⁻¹) oder der V₂O₅(001)-Oberfläche (1079 – 1095 cm⁻¹) [252,253] .

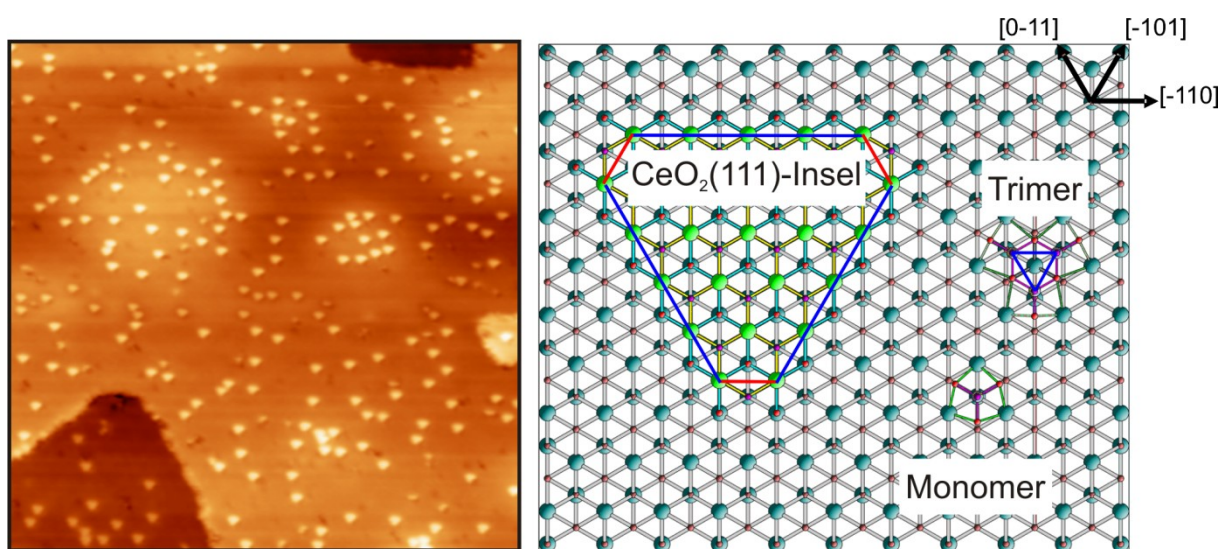


Abbildung 52: STM-Aufnahme (50 nm x 50 nm, U = 2,0 V und I = 0,01 nA) von Vanadiumoxidentrimeren auf CeO₂(111) in Anwesenheit einer Insel (rechts) und zweier Senken im Vergleich zu dem Strukturmodell von Insel, Trimer und Monomer auf einer CeO₂(111)-Oberfläche. Große Kugeln stellen Ce-Atome (hellgrün – oberste Ce-Lage), mittlere V-Atome und kleine O-Atome (lila – oberste O-Lage) dar.

Für die Vanadiumoxidentrimere, die in Abbildung 50 c gezeigt werden, sind die V=O-Gruppen ähnlich angeordnet wie in den Monomeren, also durch V-O-Ce³⁺-Bindungen verankert. Vergleicht man das Strukturmodell der CeO₂(111)-Insel mit dem der Trimere, zeigt sich in deren identischer Orientierung eine Übereinstimmung mit den gemessenen STM-Bildern (siehe Abbildung 52). Die Vanadiumatome sind auch hier im Oxidationszustand +5 stabilisiert. Die Vanadylschwingungsfrequenz ist im Vergleich zu der von Monomeren aus Abbildung 50 a und b um ungefähr 35 cm⁻¹ blau-verschoben. Dies bestätigt die Zuordnung in den experimentellen IRA-Spektren.

7.4 TPD-Messungen vs. IRA-Spektren

A. Uhl und H.L. Abbott [8] haben kombinierte IRAS- und TPD-Messungen am gleichen System unter Verwendung der identischen Präparationsanleitung durchgeführt. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Anwesenheit monomerer Vanadiumoxidspezies und dem Auftreten eines Reaktionsweges für ODH-Reaktionen bei tiefen Temperaturen (~ 370 K) gezeigt werden. In Abbildung 53 sind TPD-Spektren für CH_3OH auf $\text{VO}_x/\text{CeO}_2(111)$ bei verschiedenen Vanadiumbedeckungen (a: $0,0 \text{ V/nm}^2$, b: $1,0 \text{ V/nm}^2$, c: $2,7 \text{ V/nm}^2$ und d $5,5 \text{ V/nm}^2$) aufgetragen.

Der unbedeckte Film (Abbildung 53 a) zeigt in Übereinstimmung mit vorherigen Messungen [31,150] das reaktionslimitierte Desorptionssignal bei 565 K (γ). In Anwesenheit von Vanadiumoxid verschiebt sich dieses um 25 K auf ca. 590 K. Mullins et al. [150] berichten, dass sich das TPD-Signal der Formaldehyddesorption von $\text{CeO}_2(111)$ bei 570 K für reduzierte Filme auf über 600 K verschiebt. Der Ceroxidfilm wird durch die Vanadiumbedeckung leicht reduziert (siehe oben), die Wechselwirkung des Methanols mit dem $\text{VO}_x/\text{CeO}_2(111)$ -System verursacht eine weitere Reduktion [31]. Diese Reduktion könnte die Ursache für die beobachtete Verschiebung des (γ) Formaldehyddesorptionssignals auf $\text{CeO}_2(111)$ bei Anwesenheit von Vanadiumoxid sein. Mit steigender Bedeckung verringert sich das Integral dieses Signals, bis es bei $5,5 \text{ V/nm}^2$ bedeutungslos wird. Das heißt, je größer die Bedeckung der Ceroxidoberfläche, desto weniger Formaldehyd wird auf diesem Weg (γ) produziert.

Die beiden Signale (α und β) bei tieferer Temperatur (~ 370 K und $\sim 475 - 505$ K) können der Wechselwirkung von Methanol mit der Vanadiumoxid/Ceroxid-Oberfläche zugeordnet werden. Die in der Literatur [29,30] angegebenen Formaldehyddesorptionssignale für teilweise reduzierte Vanadiumoxidfilme und -partikel variieren je nach Reduktionsgrad zwischen 510 K und 590 K. Vollständig oxidierte V=O-terminierte $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ -Filme sind inert bezüglich der Methanoloxidation; vollständig reduzierte V_2O_5 -Filme zeigen ein Formaldehyddesorptionssignal bei einer Temperatur von ungefähr 450 K [254]. Dies stimmt in etwa mit der Temperatur (β) für geringere Vanadiumoxidbedeckungen auf Ceroxidfilmen überein.

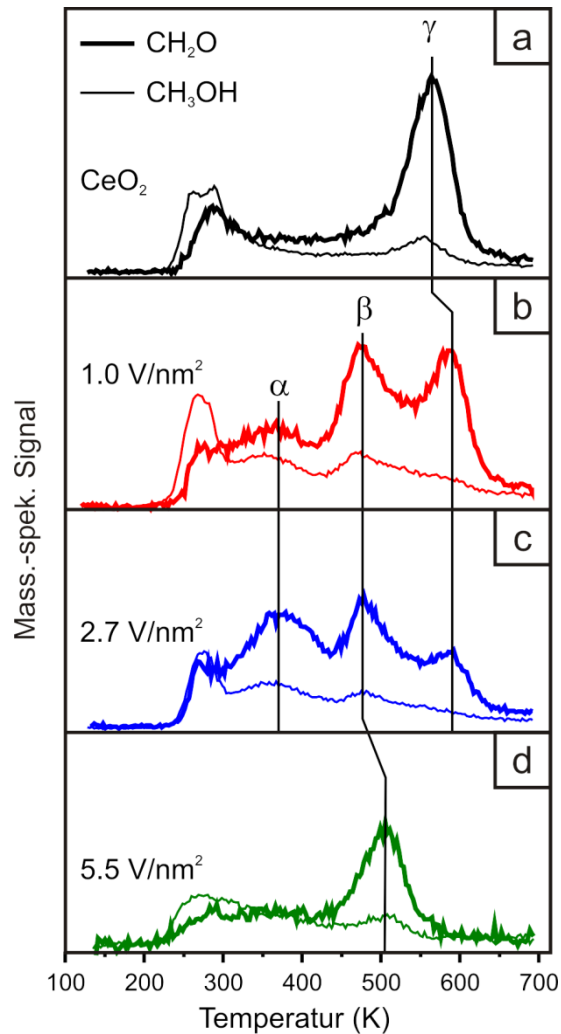


Abbildung 53: TPD-Spektren für CH_3OH auf $\text{VO}_x/\text{CeO}_2(111)$ als Funktion der Vanadiumbedeckung (a-d). Die dünnere Linie zeigt die Rohdaten für die CH_3OH (Hauptfragment: Masse 31 amu)-Desorption, während die stärkere Linie die korrigierte (d. h. $I(\text{CH}_2\text{O}) = I(29 \text{ amu}) - 0,7(\text{CH}_2\text{O-Fragmentanteil von Methanol im QMS}) \times I(31 \text{ amu})$) CH_2O -Desorption darstellt. Der Graph wurde von H.L. Abbott bereitgestellt [8] .

Das α -Signal wird nur bei geringen bis mittleren Bedeckungen ($1,0 - 2,7 \text{ V/nm}^2$) beobachtet, bei denen anfänglich monomere Vanadiumoxidspezies auf der Oberfläche vorhanden sind. Während eines TPD-Durchlaufs agglomerieren diese jedoch und bilden polymere Vanadiumoxidspezies, welche dann wiederum auch für das β -Signal verantwortlich sein können. Bei einer Bedeckung von $2,7 \text{ V/nm}^2$ sind bei geringen Temperaturen mehr Vanadiumoxidmonomere auf der Ceroxidoberfläche vorhanden als bei $1,0 \text{ V/nm}^2$, daher steigt das Integral des α -Signals zunächst mit steigender Bedeckung. Während des TPD-Durchlaufs agglomerieren diese Monomere und bilden bei geringer Bedeckung

(1,0 V/nm²) viele kleinere Vanadiumoxidpartikel wie z. B. Trimere, die eine hohe Anzahl von Randatomen (den eventuell reaktiven Zentren) aufweisen. Bei mittlerer Bedeckung (2,7 V/nm²) bilden sich vermehrt größere Oligomere, so dass die Zahl der Randatome sinkt. Das hat ein kleineres Integral des β -Signals zur Folge (siehe Abbildung 53 b und c). Bei hohen Bedeckungen (siehe Abbildung 53 d) dominieren selbst bei tiefen Temperaturen große polymere Vanadiumspezies an der Oberfläche: Es existiert kein α -Signal, das β -Signal verschiebt sich um 30 K und die gesamte Reaktivität ist reduziert. In [8] ist entsprechend dieser und weiterer Messergebnisse ein neuer Reaktionspfad für ODH-Reaktionen bei tiefen Temperaturen für monomere Vanadiumspezies umgeben von reduzierter Ceroxidoberfläche vorgeschlagen worden. Dieser kann die erhöhte Reaktivität und den großen Einfluss des Trägermaterials erklären, der in der Literatur [4] für industriell verwendete Vanadiumoxiddkatalysatoren beschrieben worden ist.

7.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Bildung von vanadylterminierten Monomeren, Trimeren und Oligomeren auf der CeO₂(111)-Oberfläche bei Bedeckungen von weniger als einer Monolage gezeigt werden. Durch die Kombination von experimentell und theoretisch gewonnenen Ergebnissen konnte die atomare Struktur der Vanadiumoxid-„monolayer“-Katalysatoren auf CeO₂(111)-Oberflächen aufgelöst werden. Der hier für Modellsysteme gewonnene direkte Zusammenhang zwischen Morphologie und den Vanadylschwingungsfrequenzen von Vanadiumoxid/Ceroxid erlaubt anhand der Charakterisierung der Vanadiumoxidoberflächenspezies industriell verwendeter Katalysatoren mittels Raman- und IR-Spektroskopie, Rückschlüsse auf deren Struktur zu ziehen. Die experimentellen und theoretischen Befunde belegen, dass kleine Vanadiumoxidgebilde die Ceroxidoberfläche benetzen und reduzieren, während sie gleichzeitig in einem Oxidationszustand +5 stabilisiert werden. Sie sind wahrscheinlich mitverantwortlich für die erhöhte Reaktivität bei ODH-Reaktionen, die für Ceroxidgeträgerte Vanadiumoxide gemessen wurden [4,7,8] .

8 Zusammenfassung

Ceroxid wird in der Industrie für eine Reihe von katalytischen Reaktionen vor allem wegen seiner Eignung als Sauerstoffspeicher für Oxidationsreaktionen verwendet [3]. Studien konnten zeigen, dass Ceroxid unter anderem als Substrat für Vanadiumoxid und Goldnanopartikel im Vergleich zu anderen Substraten zu einer erhöhten Aktivität führt [4,5].

Diese Systeme wurden zur Untersuchung mittels oberflächenphysikalischer Messmethoden erfolgreich als Modellkatalysator nachgebildet. Dafür wurde ein zuverlässiges Rezept zur Präparation von $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen auf $\text{Ru}(0001)$ und CeO_x -Nanopartikel auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen auf $\text{Mo}(112)$ entwickelt.

Durch das reaktive Aufdampfen der ersten Lagen von Cer auf $\text{Ru}(0001)$ in Sauerstoff bei tiefen Temperaturen wird die Mobilität des zu wachsenden Ceroxids verringert, was zu einer geschlossenen Ceroxidschicht führt. Auf dieser kann weiteres Ceroxid bei höheren Temperaturen lagenweise wachsen, das nach dem Ausheilen einen nahezu stöchiometrischen wohl geordneten $\text{CeO}_2(111)$ -Film mit weiten Terrassen erzeugt.

CeO_x -Nanopartikel wurden mittels PVD- und WAD-Methode auf den einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm aufgetragen. Durch die Wahl der Präparationsmethode, insbesondere sequenzielle WAD-Zyklen, konnte die Partikeldichte und -größe unabhängig beeinflusst werden.

Durch XPS und STM-Messungen wurden diese strukturell und elektronisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass stöchiometrische $\text{CeO}_2(111)$ -Filme im Wesentlichen zwei Arten von Stufenkanten aufweisen, von denen die (110) -Kante die stabilere ist. Ein erhöhter Kontrast dieser Kanten bei steigender Tunnelspannung liefert Hinweise auf unterkoordinierte Ce-Atome. Ce 4s- und 5s-Spektren liefern Vergleichsdaten für theoretische Berechnungen von Bagus et al. [147], die komplexere inter- und intraatomare Ladungstransporte während des Photoionisationsprozesses nahelegen. Während $\text{CeO}_2(111)$ -Filme durch Heizen in UHV nur geringfügig reduziert werden können, steigt die Ce^{3+} -Konzentration mit der Verringerung der Partikelgröße von Ceroxidnanopartikel stark an.

Diese Untersuchungen dienten als Basis für Experimente an Vanadiumoxid/Ceroxid- bzw. Gold/Ceroxid-Hybridsystemen.

In einer Studie von Carrettin et al. [5] wurde gezeigt, dass die Aktivität des Au/Ceroxid-Katalysators sich um zwei Größenordnungen erhöht, wenn Ceroxid als Nanopartikel vorhanden ist.

In einer vergleichenden Untersuchung konnte hier unter Benutzung von STM, IRAS und PES festgestellt werden, dass Gold auf den Ceroxidnanopartikeln eine viel stärkere Wechselwirkung mit dem Ceroxidsubstrat zeigt als auf dem Ceroxidfilm. Gold bedeckt die Ceroxidnanopartikel; die teilweise geladene $\text{Au}^{\delta+}$ -Spezies stabilisieren [6]. Die gleichzeitige Reduktion der CeO_x -Nanopartikel sowie eine mögliche Segregation von Gold in diese Partikel weisen auf eine starke Wechselwirkung des Golds mit dem Ceroxid hin.

Geträgerte Vanadiumoxidkatalysatoren (sog. Vanadiumoxid – „monolayer“ – Katalysatoren) weisen hohe Aktivität hinsichtlich selektiver Oxidationsreaktionen auf [4,10,11,12,13,14,15]. Ihre Struktur konnte trotz zahlreicher vorwiegend spektroskopischer Untersuchungen nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden ([10,16,17,18,19,20,21,22,23,24] und den darin enthaltenen Referenzen).

Durch kombinierte STM-, PES- und IRAS-Messungen, zusammen mit DFT-Rechnungen der Arbeitsgruppe von J. Sauer an der Humboldt-Universität zu Berlin, konnte die Struktur dieser Vanadiumoxid – „monolayer“ – Katalysatoren entschlüsselt werden und die Nuklearität der Vanadiumoxidspezies an der Oberfläche den Streckschwingfrequenzen der Vanadylgruppen zugeordnet werden. Dank der hier gewonnenen Erkenntnisse erlaubt die Charakterisierung der Vanadiumoxidoberflächenspezies industriell verwendeter Katalysatoren mittels Raman- und IR-Spektroskopie, Rückschlüsse auf deren Struktur zu ziehen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die bei geringer Bedeckung beobachteten Vanadiummonomere aus vanadylterminierten VO_4 -Tetraedern bestehen, die sich je nach Bedeckung und Temperatur vor allem zu Trimeren und Heptameren zusammenschließen. Die Vanadiumatome dieser Vanadiumspezies werden dabei durch den $\text{CeO}_2(111)$ -Film im Oxidationszustand 5+ bei gleichzeitiger Reduktion von Ce-Ionen der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche von 4+ auf 3+ in O_2 -Umgebung und unter UHV-Bedingungen stabilisiert. TPD-Messungen von H. Abbott und A. Uhl konnten zeigen, dass die beobachteten Vanadiumoxidmonomere Voraussetzung für das Auftauchen eines Formaldehyddesorptionssignal bei 375 K nach der Adsorption von Methanol durch oxidative Dehydrierung sind.

Die Untersuchungen an Modellkatalysatoren mit Mitteln der Oberflächenphysik, insbesondere die Kombination aus mikroskopischen und spektroskopischen Verfahren hat zu vielfältigen Erkenntnissen geführt, die zum Verständnis komplexerer Systeme beitragen. Die Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen hat gezeigt, dass die Verknüpfung verschiedener Betrachtungsweisen und komplementärer Methoden zur vollständigen Aufklärung komplexer Sachverhalte führen.

Anhang

Isotopenexperimente: CO-Adsorption auf dem CeO₂(111)-Film

In Kapitel 3.6 wurden CO-Adsorptionsexperimente auf CeO₂(111)-Filmen vorgestellt und diskutiert. Dabei wurde die Beobachtung eines CO₂-Signals bei 2355 cm⁻¹ und 2340 cm⁻¹ nach CO-Dosen der Adsorption von CO₂ aus dem Hintergrunddruck der UHV-Kammer zugeschrieben. Um einer anderen möglichen Ursache für das beobachtete CO₂-Signal nachzugehen, wurden Experimente mit ¹⁸O durchgeführt.

Wird dem CeO₂(111)-Film ¹⁸O₂ mit einem Druck von 10⁻⁶ mbar bei einer Temperatur von 340 K angeboten und dann bis zu einer Temperatur von 190 K in ¹⁸O₂ abgekühlt, zeigen anschließende ¹²C¹⁶O-Dosen bei 100 K zusätzlich zu den zuvor beobachteten Signalen für ¹²C¹⁶O₂ ein Signal bei 2325 cm⁻¹. Das Signal bei 2340 cm⁻¹ gewinnt im Vergleich zum Signal bei 2355 cm⁻¹ an Intensität. Außerdem wird ein CO-Signal um 7 cm⁻¹ blauverschoben bei 2168 cm⁻¹ beobachtet (siehe Abbildung 54 rot und blau). Nach weiteren ¹²C¹⁶O-Dosen bleibt das Signal bei 2325 cm⁻¹ konstant und es wachsen nur die Signale bei 2340 cm⁻¹ und bei 2355 cm⁻¹ (siehe Abbildung 54 cyan und grün).

Die Differenz der Frequenzen der v₃ asymmetrische Streckschwingung von ¹⁶O¹²C¹⁶O (2348 cm⁻¹) und von ¹⁸O¹²C¹⁶O (2332 cm⁻¹ [255]) in der Gasphase ($\Delta\tilde{\nu}=16\text{ cm}^{-1}$) ist gleich der Differenz ($\Delta\tilde{\nu}=15\text{ cm}^{-1}$) der beobachteten Signale bei 2340 cm⁻¹ und 2325 cm⁻¹. Der Anstieg des Signals bei 2340 cm⁻¹ im Vergleich zum Signal bei 2355 cm⁻¹ kann durch eine Überlagerung mit einem um 15 cm⁻¹ verschobenen Signal erklärt werden. Somit kann das Signal bei 2325 cm⁻¹ der v₃ asymmetrische Streckschwingung von ¹⁸O¹²C¹⁶O zugeordnet werden. Es wurde also ¹²C¹⁶O zu ¹⁸O¹²C¹⁶O oxidiert. Es ist jedoch nicht geklärt, wo und wie diese Oxidation stattfand.

Wird für die CeO₂-Filmpräparation ausschließlich ¹⁸O₂ verwendet, sollte der komplette Film aus ⁵⁸Ce¹⁸O₂ bestehen. Anschließende ¹²C¹⁶O-Dosen zeigten jedoch die gleichen CO und CO₂ Bande wie beim ¹²Ce¹⁶O₂-Film, der mit ¹⁶O₂ präpariert wurde und kein Signal bei 2325 cm⁻¹.

Dieses Experiment weist darauf hin, dass zumindest bei tiefen Temperaturen die Oxidation von CO zu CO₂ durch Sauerstoff des Ceroxidfilms nicht stattfindet. Das beobachtete CO₂ nach CO-Dosen bei 100 K könnte, wenn es nicht an einem anderem Ort in der UHV-Kammer entstanden ist, auch durch Disproportionierung ($\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ Boudouard-Reaktion) entstanden sein. Das würde zu Kohlenstoffablagerungen im Film führen, die

aufgrund eines starken Ru-Signals bei sehr ähnlicher Bindungsenergie mittels XPS nur schwer nachzuweisen ist.

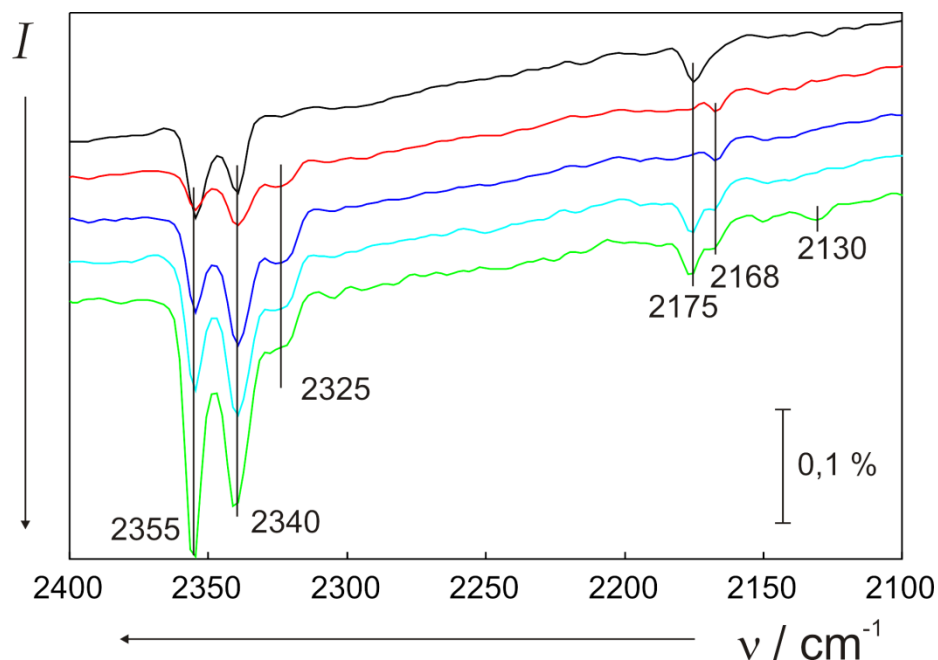


Abbildung 54: IRA-Spektren von CO-Adsorption auf $\text{CeO}_2(111)/\text{Ru}(0001)$; schwarz- wenige Langmuir CO analog zu Abbildung 28 als Referenz; rot, blau, cyan, grün – CO-Adsorption nach Dosieren $^{18}\text{O}_2$ bei 340 K mit steigender CO Dosis.

In einer IR-spektroskopischen Studie von Binet et al. [256] an zuvor reduziertem Ceroxid wurde die Bildung von CO_2 während des Heizens nach CO-Dosen und nach O_2 -Dosen bei Raumtemperatur beobachtet. Ob CO durch Disproportionierung oder durch Reduktion Ceroxid oxidiert wird, konnte nicht geklärt werden. Swanson et al. [257] beobachtete Kohlenstoffablagerungen auf Ceroxidpulvern nach langfristiger CO-Exposition bei 623 K mittels Raman-Spektroskopie und erklärt dies durch CO-Disproportionierung. Li et al. [258] belegen in einer IR-Studie an reduziertem Ceroxid die CO-Disproportionierung bei Raumtemperatur.

In Rechnungen zeigen Sayle et al. [138], dass die Oxidation von CO durch Reduktion des Ceroxids auf (110)- und (310)-, nicht aber auf (111)-Oberflächen endotherm ist. DFT-Rechnungen zeigen, dass CO nur schwach an der (111)-Oberfläche physisorbiert, aber an der (110)-chemisorbiert und hier durch Reduktion der Ceroxidoberfläche zu CO_2 oxidiert werden kann [160] [158]. Alam et al. [259] berechneten die CO-Oxidation an einer $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche durch deren Reduktion bei 873 K. CO-Disproportionierung wurde in bisherigen Rechnungen nicht berücksichtigt.

Die zu einer Disproportionierung nötige Chemisorption von CO ist auf einer defektfreien $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche laut diesen Rechnungen unwahrscheinlich. Die präparierten Filme weisen jedoch ausreichend viele Stufenkanten auf, um die beobachteten geringen Mengen an chemisorbiertem CO und eventuell produziertem CO_2 zu erklären.

Die Beobachtung von $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ nach dem Dosieren von ^{18}O bei erhöhten Temperaturen (340 K-190 K) könnte ein Hinweis auf die Oxidation von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ mit ^{18}O -Adatomen sein, die zuvor während der $^{18}\text{O}_2$ -Dosen durch Dissoziation an Sauerstofffehlstellen ähnlich wie für $\text{TiO}_2(110)$ [260] entstanden sind. Auch DFT-Rechnungen von Jiang et al. [261] weisen darauf hin, dass O_2 auf defektfreien $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen nur schwach physisorbiert, während eine Adsorption an Sauerstofffehlstellen zu einer Aktivierung der O-O Bindung führt. Wenn dort zusätzlich CO adsorbiert, kann es ohne Energiebarriere CO_2 bilden und muss zur Desorption eine Energiebarriere von 0,28 eV überwinden [261]. Nachdem die ^{18}O -Adatome oder aktivierten ^{18}O - ^{18}O verbraucht sind, führen weitere $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Dosen nicht zu einem Anstieg des $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Signals.

Bei der Diskussion darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die beobachteten Mengen an CO_2 sehr gering sind, wie der Vergleich zu dem CO_2 -Signal nach geringen CO_2 -Dosen zeigt (siehe Abbildung 28). Die Messungen geben einen Hinweis auf eine mögliche Bildung geringer Mengen CO_2 durch Disproportionierung. Dieser Prozess ist bei einer Temperatur von 100 K jedoch sehr unwahrscheinlich. $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ muss nicht zwingend auf der CeO_2 -Oberfläche gebildet worden sein. Die Oxidation von CO mit $^{18}\text{O}_2$ durch in der Kammer vorhandenen Filamente ist nicht auszuschließen.

Bis weitere Experimente wie z. B. TPD-Messungen den Sachverhalt aufklären können, ist die wahrscheinlichste Erklärung für die Beobachtungen eine CO_2 -Adsorption aus dem Hintergrunddruck der UHV-Kammer.

Wechselwirkung von D_2O mit dem $\text{CeO}_2(111)$ -Film

Wird dem $\text{CeO}_2(111)$ -Film bei tiefen Temperaturen (< 120 K) D_2O angeboten, bildet sich eine amorphe multilagige Wasserschicht aus. Diese ist im IRA-Spektrum (siehe Abbildung 55) anhand eines breiten Absorptionssignal zwischen 2200 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} für die OD-Streckschwingungsbande zu erkennen [91,262,263]. Während des Heizens der Probe beginnt das Wasser bei ca. 140 K zu desorbieren. Gleichzeitig verändert sich die Form des Absorptionssignals. Wie auch von Kaya et al. [91] auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilmen beobachtet, kristallisiert das Wasser zu Eis.

Weiteres Heizen führt bei Temperaturen von 150 K zur nahezu vollständigen Sublimation

des Wassers. Im IR-Spektrum ist ein schwaches Absorptionssignal bei 2728 cm^{-1} zu erkennen. Das ist auch für D_2O auf einlagigen kristallinen Siliziumoxidfilm sichtbar und kann freien OD-Gruppen der Eis-Cluster zugeordnet werden [91,264,265]. Nach dem Heizen auf Raumtemperatur sind auf einem defektfreien Film keine OD-Gruppen mehr vorhanden. Bietet man D_2O bei 300 K an, bilden sich wenige schwach gebundene OD-Gruppen mit einer Schwingungsfrequenz von 2730 cm^{-1} und 2711 cm^{-1} aus. Wird der Film durch Heizen auf 760 K unter UHV-Bedingungen und dosiert dann D_2O bei Raumtemperatur reduziert, findet sich ein intensiveres Signal für gebundene OD-Gruppen bei 2682 cm^{-1} , das im Gegensatz zu der OD-Bande bei 2711 cm^{-1} auch über 300 K stabil ist.

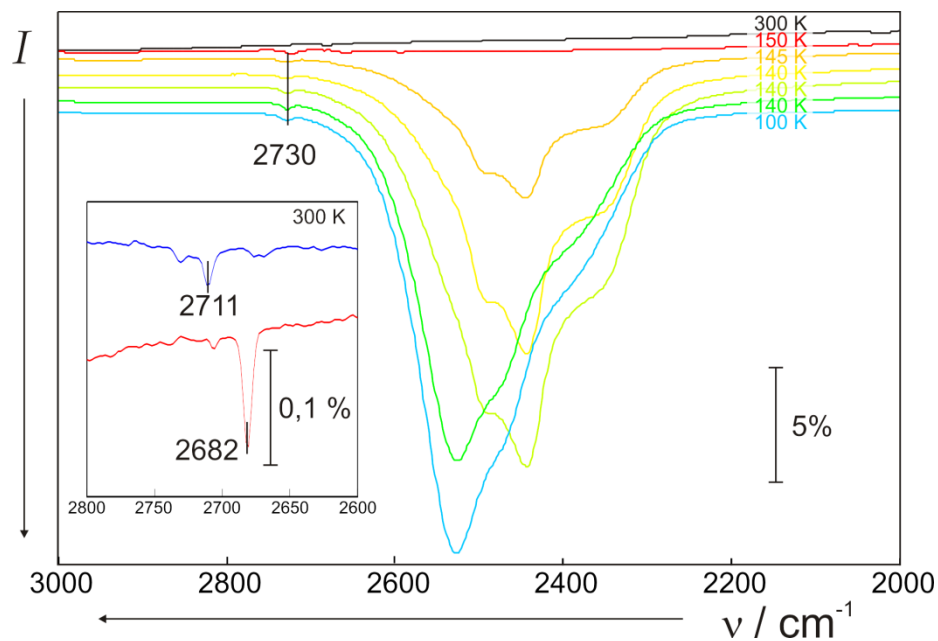


Abbildung 55: IRA-Spektren von D_2O auf $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen während des Heizens auf 300 K; Einschub: (blau) Ausbildung von gebundenen OD-Gruppen nach dem Dosieren von D_2O bei 300 K; (rot) Ausbildung eines intensiven Absorptionssignals für gebundene OD-Gruppen nach dem Dosieren von D_2O bei 300 K auf einen teilweise reduzierten Film

Kundakovic et al. [266] berichten, dass TPD- und XPS-Messungen von H_2O auf defektfreien $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche keinen Hinweis auf die Bildung von OH-Gruppen liefern und Wasser unter 300 K vollständig desorbiert. Auf reduzierten Ceroxidoberflächen bilden sich hingegen OH-Gruppen aus, die erst ab 500 K zu H_2 kombinieren und desorbieren. Padeste et al. [267] berichten, dass H_2O bei Raumtemperatur und höher in der Lage ist CeO_x zu reoxidieren. Binet et al. [155] untersuchten Ceroxidpulver (und [164] Au/Ceroxidpulver) mittels Infrarotspektroskopie und fanden für einfach koordinierte OH-Gruppen eine Streckschwingungsfrequenz von 3710 cm^{-1} (3696 cm^{-1}) und für doppelt koordinierte

OH-Gruppen zwei Banden bei 3683 cm^{-1} und $\sim 3655\text{ cm}^{-1}$ (3663 cm^{-1}).

Die Differenzen zur Frequenz freier OH-Gruppen (3696 cm^{-1} [91,264]) entsprechen in etwa den hier beobachteten Differenzen zur Frequenz freier OD-Gruppen, so dass diese Banden OD-Gruppen zugeordnet werden könnten. Diese sind möglicherweise zuvor durch die Dissoziation von D_2O an Oberflächendefekten ähnlich wie bei TiO_2 [268] entstanden und an Stufenkanten oder Sauerstofffehlstellen gebunden.

„Halos“ in STM-Aufnahmen von Vanadiumoxid / $\text{CeO}_2(111)$ -Proben

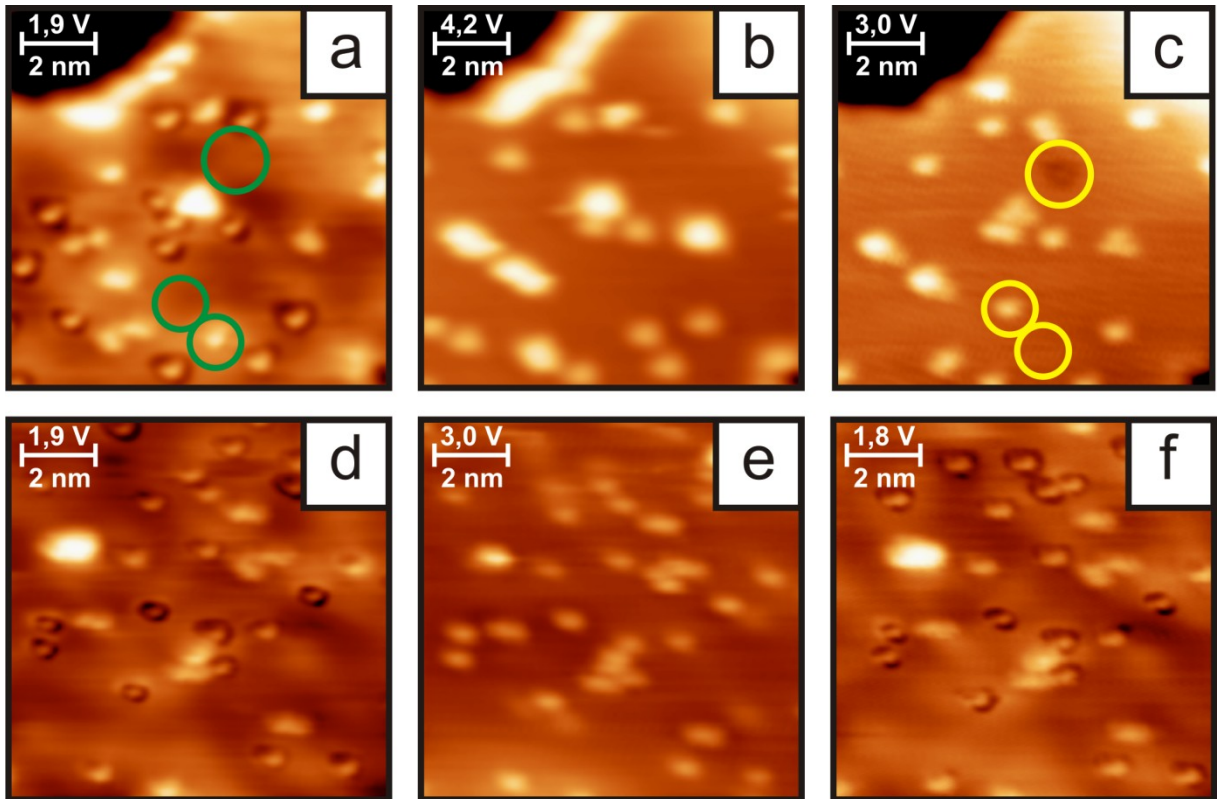


Abbildung 56: STM-Aufnahmen in zeitlicher Reihenfolge bei verschiedenen Spannungen (jeweils im Bild angegeben) zweier Regionen (a, b, c und d, e, f) von $\sim 0,7\text{ V/nm}^2$. In der Serie (a,b,c) sind Modifikationen der Oberfläche durch das Tunneln bei hohen Spannungen beobachtbar (siehe z. B. grüne und gelbe Markierungen). In der unteren Serie (d,e,f) wird keine Modifikation durch das Tunneln beobachtet.

In STM-Aufnahmen von Vanadiumoxid auf $\text{CeO}_2(111)$ -Film der gleichen Region bei verschiedenen Spannungen (siehe Abbildung 56 a, b, c und d, e, f) sind bei kleineren Spannungen ($\sim 2\text{ V}$) „Halos“ um einige Vanadiumoxidspezies zu erkennen (siehe Abbildung 56 a, d und f). Ursache dafür könnten Defektstrukturen an der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche sein [72], die beispielsweise von „sub-surface“-Defekten herrühren [269], die während der Vanadiumdeponierung analog zu den DFT-Rechnungen gebildet worden sind [7] (siehe

Kapitel 0). Diese Defekte zeigen andere Kontrastveränderungen als die Defektstrukturen an Insel- und Terrassenkanten mit (110)-Facetten, die in Kapitel 2.5 behandelt wurden. Während bei Spannungen um 4 V (siehe Abbildung 56 b) die (110)-Kanten einen erhöhten Kontrast zeigen, bleiben die Vanadiumoxidspezies, die bei 1,9 V noch einen „Halo“ zeigten, unauffällig. Allerdings ist insbesondere bei hohen Spannungen die Veränderung des Systems möglich: Abbildung 56 c zeigt die Region aus a und b bei 3,0 V. Nach etlichen STM Aufnahmen ist eine leicht veränderte Anordnung der Vanadiumoxidspezies und die Bildung eines Defektes erkennbar. Der bei drei Volt sichtbare Defekt sieht der „sub-surface“-Sauerstofffehlstelle (in der 3. Lage bzw. 2. Sauerstofflage) aus [270] ähnlich. Defekte scheinen unterschiedlicher Natur zu sein. Eine genaue Zuordnung ist hier nicht möglich. Die beschriebene Kontrastveränderung ist reversibel (siehe Abbildung 56 d, e und f), d. h. die alleinige Injektion von Defekten durch die Tunnelspitze ist unwahrscheinlich.

Literaturverzeichnis

- [1] Schüth, Ferdi (2006): Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie, Chemie in unserer Zeit (Band 40), Nr. 2, Seite 92-103
- [2] Trovarelli, A. (1996): Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials, Catalysis Reviews-Science and Engineering (Band 38), Nr. 4, Seite 439-520
- [3] Trovarelli, Alessandro (2002): Catalysis By Ceria And Related Materials (Band 2), Trovarelli, Alessandro, Catalytic Science Series, Imperial College Press., London, ISBN: 1-86094-299-7
- [4] Wachs, Israel E. (2005): Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials, Catalysis Today (Band 100), Nr. 1-2, Seite 79-94
- [5] Carrettin, S.; Concepcion, P.; Corma, A.; Nieto, J. M. L. und Puentes, V. F. (2004): Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of an for CO oxidation by two orders of magnitude, Angewandte Chemie-International Edition (Band 43), Nr. 19, Seite 2538-2540
- [6] Baron, M.; Bondarchuk, O.; Stacchiola, D.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2009): Interaction of Gold with Cerium Oxide Supports: CeO₂(111) Thin Films vs CeO_x Nanoparticles, Journal of Physical Chemistry C (Band 113), Nr. 15, Seite 6042-6049
- [7] Baron, Martin; Abbott, Heather; Bondarchuk, Oleksandr; Stacchiola, Dario; Uhl, Alexander; Shaikhutdinov, Shamil; Freund, Hans-Joachim; Popa, Cristina; Ganduglia-Pirovano, Maria Veronica und Sauer, Joachim (2009): Resolving the Atomic Structure of Vanadia Monolayer Catalysts: Monomers, Trimers, and Oligomers on Ceria, Angewandte Chemie (Band 121), Nr. 43, Seite 8150-8153
- [8] Abbott, H. L.; Uhl, A.; Baron, M.; Lei, Y.; Meyer, R.; Stacchiola, D.; Bondarchuk, O.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H.J. (2010): Relating Methanol Oxidation to the Structure of Ceria-Supported Vanadia Monolayer Catalysts Journal of Catalysis (Band accepted)
- [9] Lox, E. S. J. (2008): Automotive Exhaust Treatment (Band 11.2), Ertl, G.; Knözinger, H; Weitkamp, J und Schüth, Ferdi, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 16, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3527312412
- [10] Weckhuysen, Bert M. und Keller, Daphne E. (2003): Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, Catalysis Today (Band 78), Nr. 1-4, Seite 25-46
- [11] Olthof, Bryan; Khodakov, Andrei; Bell, Alexis T. und Iglesia, Enrique (2000): Effects of Support Composition and Pretreatment Conditions on the Structure of Vanadia Dispersed on SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, and HfO₂, The Journal of Physical Chemistry B (Band 104), Nr. 7, Seite 1516-1528
- [12] Deo, G.; Wachs, I. E. und Haber, J. (1994): Supported Vanadium-Oxide Catalysts - Molecular Structural Characterization And Reactivity Properties, Critical Reviews in Surface Chemistry (Band 4), Nr. 3-4, Seite 141-187
- [13] Khodakov, Andrei; Olthof, Bryan; Bell, Alexis T. und Iglesia, Enrique (1999): Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions, Journal of Catalysis (Band 181), Nr. 2, Seite 205-216
- [14] Martínez-Huerta, M. V.; Deo, G.; Fierro, J. L. G. und Bañares, M. A. (2008): Operando Raman-GC Study on the Structure-Activity Relationships in V⁵⁺/CeO₂

- Catalyst for Ethane Oxidative Dehydrogenation: The Formation of CeVO₄, The Journal of Physical Chemistry C (Band 112), Nr. 30, Seite 11441-11447
- [15] Bañares, M. A.; Martinez-Huerta, M. V.; Gao, X. T.; Wachs, I. E. und Fierro, J. L. G. (2000): Studies in Surface Science and Catalysis (Band 130D), A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz, J. L. G. Fierro, Elsevier, Amsterdam
- [16] Went, Gregory T.; Oyama, S. Ted und Bell, Alexis T. (2002): Laser Raman spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts, The Journal of Physical Chemistry (Band 94), Nr. 10, Seite 4240-4246
- [17] Su, Stephen C. und Bell, Alexis T. (1998): A Study of the Structure of Vanadium Oxide Dispersed on Zirconia, The Journal of Physical Chemistry B (Band 102), Nr. 36, Seite 7000-7007
- [18] Lee, Edward L. und Wachs, Israel E. (2008): In Situ Raman Spectroscopy of SiO₂-Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic ¹⁸O - ¹⁶O Exchange Study, The Journal of Physical Chemistry C (Band 112), Nr. 16, Seite 6487-6498
- [19] Kim, Hack-Sung; Zygmunt, Stan A.; Stair, Peter C.; Zapol, Peter und Curtiss, Larry A. (2009): Monomeric Vanadium Oxide on a Theta-Al₂O₃ Support: A Combined Experimental/Theoretical Study, The Journal of Physical Chemistry C (Band 113), Nr. 20, Seite 8836-8843
- [20] Kilos, Beata; Bell, Alexis T. und Iglesia, Enrique (2009): Mechanism and Site Requirements for Ethanol Oxidation on Vanadium Oxide Domains, The Journal of Physical Chemistry C (Band 113), Nr. 7, Seite 2830-2836
- [21] Keller, Daphne E.; Visser, Tom; Soulimani, Fouad; Koningsberger, Diek C. und Weckhuysen, Bert M. (2007): Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, UV-vis and EXAFS study, Vibrational Spectroscopy (Band 43), Nr. 1, Seite 140-151
- [22] Bañares, Miguel A.; Mestl, Gerhard; Bruce, C. Gates und Helmut, Knözinger (2009): Chapter 2 Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy, Advances in Catalysis (Band Volume 52) Seite 43-128, Academic Press
- [23] Keller, Daphne E.; Airaksinen, Sanna M. K.; Krause, A. Outi; Weckhuysen, Bert M. und Koningsberger, Diederik C. (2007): Atomic XAFS as a Tool To Probe the Reactivity of Metal Oxide Catalysts: Quantifying Metal Oxide Support Effects, Journal of the American Chemical Society (Band 129), Nr. 11, Seite 3189-3197
- [24] Ruitenbeek, M.; van Dillen, A. J.; de Groot, F. M. F.; Wachs, I. E.; Geus, J. W. und Koningsberger, D. C. (2000): The structure of vanadium oxide species on γ -alumina; an in situ X-ray absorption study during catalytic oxidation, Topics in Catalysis (Band 10), Nr. 3, Seite 241-254
- [25] Blum, R.-P.; Niehus, H.; Hucho, C.; Fortrie, R.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H.-J. (2007): Surface Metal-Insulator Transition on a Vanadium Pentoxide (001) Single Crystal, Physical Review Letters (Band 99), Nr. 22, Seite 226103
- [26] Surnev, S.; Ramsey, M. G. und Netzer, F. P. (2003): Vanadium oxide surface studies, Progress in Surface Science (Band 73), Nr. 4-8, Seite 117-165
- [27] Magg, Norbert; Immaraporn, Boonchuan; Giorgi, Javier B.; Schroeder, Thomas; Bäumer, Marcus; Döbler, Jens; Wu, Zili; Kondratenko, Evgenii; Cherian, Maymol; Baerns, Manfred; Stair, Peter C.; Sauer, Joachim und Freund, Hans-Joachim (2004): Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study, Journal of Catalysis (Band 226), Nr. 1, Seite 88-100

- [28] Kaya, S.; Sun, Y. N.; Weissenrieder, J.; Stacchiola, D.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2007): Ice-assisted preparation of silica-supported vanadium oxide particles, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 111), Nr. 14, Seite 5337-5344
- [29] Romanyshyn, Y.; Guimond, S.; Kühlenbeck, H.; Kaya, S.; Blum, R.; Niehus, H.; Shaikhutdinov, S.; Simic-Milosevic, V.; Nilius, N.; Freund, H. J.; Ganduglia-Pirovano, M.; Fortrie, R.; Döbler, J. und Sauer, J. (2008): Selectivity in Methanol Oxidation as Studied on Model Systems Involving Vanadium Oxides, *Topics in Catalysis* (Band 50), Nr. 1, Seite 106-115
- [30] Wong, G. S.; Concepcion, M. R. und Vohs, J. M. (2002): Oxidation of methanol to formaldehyde on vanadia films supported on CeO₂(111), *Journal of Physical Chemistry B* (Band 106), Nr. 25, Seite 6451-6455
- [31] Feng, T. und Vohs, J. M. (2004): A TPD study of the partial oxidation of methanol to formaldehyde on CeO₂-supported vanadium oxide, *Journal of Catalysis* (Band 221), Nr. 2, Seite 619-629
- [32] Vohs, J. M.; Feng, T. und Wong, G. S. (2003): Comparison of the reactivity of high-surface area, monolayer vanadia/ceria catalysts with vanadia/CeO₂(1 1 1) model systems, *Catalysis Today* (Band 85), Nr. 2-4, Seite 303-309
- [33] Calatayud, Mònica; Mguig, Basma und Minot, Christian (2003): A periodic model for the V₂O₅-TiO₂ (anatase) catalyst. Stability of dimeric species, *Surface Science* (Band 526), Nr. 3, Seite 297-308
- [34] Vittadini, Andrea; Casarin, Maurizio; Sambi, Mauro und Selloni, Annabella (2005): First-Principles Studies of Vanadia-Titania Catalysts: Beyond the Monolayer, *The Journal of Physical Chemistry B* (Band 109), Nr. 46, Seite 21766-21771
- [35] Todorova, Tanya K.; Ganduglia-Pirovano, M. Veronica und Sauer, Joachim (2007): Vanadium Oxides on Aluminum Oxide Supports. 3. Metastable κ -Al₂O₃(001) Compared to α -Al₂O₃(0001), *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 111), Nr. 13, Seite 5141-5153
- [36] Islam, Mazharul M.; Costa, Dominique; Calatayud, Monica und Tielens, Frederik (2009): Characterization of Supported Vanadium Oxide Species on Silica: A Periodic DFT Investigation, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 24, Seite 10740-10746
- [37] Döbler, J.; Pritzsche, M. und Sauer, J. (2009): Vibrations of Silica Supported Vanadia: Variation with Particle Size and Local Surface Structure, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 28, Seite 12454-12464
- [38] Shapovalov, Vladimir und Metiu, Horia (2007): VO_x (x = 1 - 4) Submonolayers Supported on Rutile TiO₂(110) and CeO₂(111) Surfaces: The Structure, the Charge of the Atoms, the XPS Spectrum, and the Equilibrium Composition in the Presence of Oxygen, *The Journal of Physical Chemistry C* (Band 111), Nr. 38, Seite 14179-14188
- [39] Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T. und Iijima, S. (1989): Gold Catalysts Prepared By Coprecipitation For Low-Temperature Oxidation Of Hydrogen And Of Carbon-Monoxide, *Journal of Catalysis* (Band 115), Nr. 2, Seite 301-309
- [40] Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J. und Delmon, B. (1993): Low-Temperature Oxidation Of CO Over Gold Supported On TiO₂, Alpha-Fe₂O₃, And Co₃O₄, *Journal of Catalysis* (Band 144), Nr. 1, Seite 175-192
- [41] Haruta, M. (2002): Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides, *Cattech* (Band 6), Nr. 3, Seite 102-115

- [42] Kim, J.; Dohnalek, Z. und Kay, B. D. (2005): Cryogenic CO₂ formation on oxidized gold clusters synthesized via reactive layer assisted deposition, *Journal of the American Chemical Society* (Band 127), Nr. 42, Seite 14592-14593
- [43] Hayashi, T.; Tanaka, K. und Haruta, M. (1998): Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *Journal of Catalysis* (Band 178), Nr. 2, Seite 566-575
- [44] Fu, Q.; Deng, W. L.; Saltsburg, H. und Flytzani-Stephanopoulos, M. (2005): Activity and stability of low-content gold-cerium oxide catalysts for the water-gas shift reaction, *Applied Catalysis B-Environmental* (Band 56), Nr. 1-2, Seite 57-68
- [45] Wang, X.; Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Perez, M. und Evans, J. (2005): In situ time-resolved characterization of Au-CeO₂ and AuOx-CeO₂ catalysts during the water-gas shift reaction: Presence of Au and O vacancies in the active phase, *Journal of Chemical Physics* (Band 123), Nr. 22, Seite 5
- [46] Tibiletti, D.; Amieiro-Fonseca, A.; Burch, R.; Chen, Y.; Fisher, J. M.; Goguet, A.; Hardacre, C.; Hu, P. und Thompsett, A. (2005): DFT and in situ EXAFS investigation of gold/ceria-zirconia low-temperature water gas shift catalysts: Identification of the nature of the active form of gold, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 109), Nr. 47, Seite 22553-22559
- [47] Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Andreev, A. und Giovanoli, R. (1996): Low-temperature water-gas shift reaction on Au/alpha-Fe₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis a-General* (Band 134), Nr. 2, Seite 275-283
- [48] Chen, M. S. und Goodman, D. W. (2006): Structure-activity relationships in supported Au catalysts, *Catalysis Today* (Band 111), Nr. 1-2, Seite 22-33
- [49] Fierro-Gonzalez, J. C. und Gates, B. C. (2008): Catalysis by gold dispersed on supports: the importance of cationic gold, *Chemical Society Reviews* (Band 37), Nr. 9, Seite 2127-2134
- [50] Hashmi, A. S. K. und Hutchings, G. J. (2006): Gold catalysis, *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 45), Nr. 47, Seite 7896-7936
- [51] Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S. K. und Freund, H. J. (2004): CO adsorption on oxide supported gold: from small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles, *Surface Science* (Band 552), Nr. 1-3, Seite 27-34
- [52] Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bli-gaard, T. und Norskov, J. K. (2004): On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation, *Journal of Catalysis* (Band 223), Nr. 1, Seite 232-235
- [53] Min, B. K. und Friend, C. M. (2007): Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: Low-temperature CO oxidation and propene oxidation, *Chemical Reviews* (Band 107), Seite 2709-2724
- [54] van Bokhoven, J. A. (2009): Catalysis by Gold: Why Size Matters, *Chimia* (Band 63), Nr. 5, Seite 257-260
- [55] Campbell, C. T. (1997): Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: Structural, electronic and chemisorptive properties, *Surface Science Reports* (Band 27), Nr. 1-3, Seite 1-111
- [56] Ertl, G. (1990): Elementary Steps In Heterogenous Catalysis, *Angewandte Chemie-International Edition in English* (Band 29), Nr. 11, Seite 1219-1227
- [57] Freund, H. J.; Baumer, M. und Kuhlenbeck, H. (2000): Catalysis and surface science: What do we learn from studies of oxide-supported cluster model systems?, *Advances in Catalysis*, Vol 45 (Band 45) Seite 333-384, Academic Press Inc, San Diego

- [58] Somorjai, G. A.; Gates, B. C.; Baiker, A.; Rodriguez, J. A.; Freund, H. J.; Idriss, H.; Zecchina, A. und Stone, F. S. (2008): Model Systems (Band 4), Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. und Schüth, Ferdi, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 16, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3527312412
- [59] Stacchiola, D. J.; Baron, M.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2008): Growth of stoichiometric subnanometer silica films, Applied Physics Letters, Seite 011911-1-3
- [60] Freund, H. J. und Pacchioni, G. (2008): Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts, Chemical Society Reviews (Band 37), Nr. 10, Seite 2224-2242
- [61] Baron, M.; Stacchiola, D.; Ulrich, S.; Nilius, N.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J.; Martinez, U.; Giordano, L. und Pacchioni, G. (2008): Adsorption of Au and Pd atoms on thin SiO₂ films: The role of atomic structure, Journal of Physical Chemistry C (Band 112), Nr. 9, Seite 3405-3409
- [62] Freund, H. J.; Kühlenbeck, H.; Libuda, J.; Rupprechter, G.; Baumer, M. und Hamann, H. (2001): Bridging the pressure and materials gaps between catalysis and surface science: clean and modified oxide surfaces, Topics in Catalysis (Band 15), Nr. 2-4, Seite 201-209
- [63] Bañares, Miguel A. (2005): Operando methodology: combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions, Catalysis Today (Band 100), Nr. 1-2, Seite 71-77
- [64] Baumer, M.; Libuda, J.; Neyman, K. M.; Rosch, N.; Rupprechter, G. und Freund, H. J. (2007): Adsorption and reaction of methanol on supported palladium catalysts: microscopic-level studies from ultrahigh vacuum to ambient pressure conditions, Physical Chemistry Chemical Physics (Band 9), Nr. 27, Seite 3541-3558
- [65] Eck, S.; Castellarin-Cudia, C.; Surnev, S.; Ramsey, M. G. und Netzer, F. P. (2002): Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh(111), Surface Science (Band 520), Nr. 3, Seite 173-185
- [66] Sutara, F.; Cabala, M.; Sedlacek, L.; Skala, T.; Skoda, M.; Matolin, V.; Prince, K. C. und Chab, V. (2008): Epitaxial growth of continuous CeO₂ (111) ultra-thin films on Cu(111), Thin Solid Films (Band 516), Nr. 18, Seite 6120-6124
- [67] Blum, R.P. und Prass, J. private communication
- [68] Skoda, M.; Libuda, J.; Sutara, F.; Tsud, N.; Skala, Y.; Sedlacek, L.; Chab, V.; Prince, K. C. und Matolin, V. (2007): A resonant photoemission study of the Ce and Ce-oxide/Pd(111) interfaces, Surface Science (Band 601), Nr. 21, Seite 4958-4965
- [69] Alexandrou, M. und Nix, R. M. (1994): The Growth, Structure And Stability Of Ceria Overlayers On Pd(111), Surface Science (Band 321), Nr. 1-2, Seite 47-57
- [70] Siokou, A. und Nix, R. M. (1999): Interaction of methanol with well-defined ceria surfaces: Reflection/absorption infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed desorption study, Journal of Physical Chemistry B (Band 103), Nr. 33, Seite 6984-6997
- [71] Mullins, D. R.; Radulovic, P. V. und Overbury, S. H. (1999): Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111), Surface Science (Band 429), Nr. 1-3, Seite 186-198
- [72] Lu, J. L.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2006): Morphology and defect structure of the CeO₂(111) films grown on Ru(0001) as studied by scanning tunneling microscopy, Surface Science (Band 600), Nr. 22, Seite 5004-5010
- [73] Kaya, S.; Baron, M.; Stacchiola, D.; Weissenrieder, J.; Shaikhutdinov, S.; Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J. und Freund, H. J. (2007): On the geometrical and

- electronic structure of an ultra-thin crystalline silica film grown on Mo(112), Surface Science (Band 601), Seite 4849-4861
- [74] Schroeder, T.; Adelt, M.; Richter, B.; Naschitzki, M.; Bäumer, M. und Freund, H. J. (1999): Growth of well-ordered silicon dioxide films on Mo(112), Barcelona, Spain
- [75] Frank, Martin (2001): Vom Atom zum Kristallit
Struktur und Reaktivität oxidgetragener Metallpartikel, Physik, Humboldt Universität zu Berlin, Berlin
- [76] Seah, M. P. und Dench, W. A. (1979): Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, Surface and Interface Analysis (Band 1), Nr. 1, Seite 2-11
- [77] Berner, Ulrich (2002): Struktur und Reaktivität ultradünner Ceroxidschichten auf Pt(111)-Einkristalloberflächen [Elektronische Ressource] : Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie, Photoemission und IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie, [S.l. : s.n.], Platin, Düsseldorf, Universität, Diss., 2002., OCLC's Experimental Thesis Catalog [<http://alcme.oclc.org/xtcat/servlet/OAIHandler>] (United States) ER
- [78] wikipedia
- [79] Huefner, Stefan (2003): Photoelectron spectroscopy : principles and applications, 3., revised and enlarged ed. Auflage, (Advanced texts in physics), Springer, Berlin [u.a.], ISBN: 3-540-41802-4
- [80] Egelhoff, W. F. (1987): Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids, Surface Science Reports (Band 6), Nr. 6-8, Seite 253-415
- [81] Wertheim, G. K. (1989): Electronic-Structure Of Metal-Clusters, Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters (Band 12), Nr. 1-4, Seite 319-326
- [82] Freund, H. J. (1997): Adsorption of gases on complex: Solid surfaces, Angewandte Chemie-International Edition in English (Band 36), Nr. 5, Seite 452-475
- [83] Baumer, M. und Freund, H. J. (1999): Metal deposits on well-ordered oxide films, Progress in Surface Science (Band 61), Nr. 7-8, Seite 127-198
- [84] Howard, A.; Clark, D. N. S.; Mitchell, C. E. J.; Egdell, R. G. und Dhanak, V. R. (2002): Initial and final state effects in photoemission from Au nanoclusters on TiO₂(110), Surface Science (Band 518), Nr. 3, Seite 210-224
- [85] Bagus, P. S. (2009): CP-seminar talk, Berlin
- [86] Mihaylov, M.; Knozinger, H.; Hadjiivanov, K. und Gates, B. C. (2007): Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO, Chemie Ingenieur Technik (Band 79), Nr. 6, Seite 795-806
- [87] Fielicke, A.; von Helden, G.; Meijer, G.; Simard, B. und Rayner, D. M. (2005): Gold cluster carbonyls: Vibrational spectroscopy of the anions and the effects of cluster size, charge, and coverage on the CO stretching frequency, Journal of Physical Chemistry B (Band 109), Nr. 50, Seite 23935-23940
- [88] Sterrer, M.; Yulikov, M.; Fischbach, E.; Heyde, M.; Rust, H. P.; Pacchioni, G.; Risse, T. und Freund, H. J. (2006): Interaction of gold clusters with color centers on MgO(001) films, Angewandte Chemie-International Edition (Band 45), Nr. 16, Seite 2630-2632
- [89] Chang, Raymond (1971): Basic Principles of Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, ISBN: 0-07-010517-0
- [90] Hoffmann, Friedrich M. (1983): Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules, Surface Science Reports (Band 3), Nr. 2-3, Seite 107-107

- [91] Kaya, Sarp (2007): Structural and catalytic investigations on vanadium oxide nanoparticles supported on silica films grown on a Mo(112) substrate, Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Berlin
- [92] Zaki, M. I. und Knozinger, H. (1987): Characterization Of Oxide Surfaces By Adsorption Of Carbon-Monoxide - A Low-Temperature Infrared-Spectroscopy Study, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Band 43), Nr. 12, Seite 1455-1459
- [93] Giorgi, J. B.; Schroeder, T.; Baumer, M. und Freund, H. J. (2002): Study of CO adsorption on crystalline-silica-supported palladium particles, *Surface Science* (Band 498), Nr. 1-2, Seite L71-L77
- [94] Sheppard, N. und De La Cruz, C. (2001): The reliability of vibrational spectroscopy as a means of identification of the structures of chemisorbed species on metal surfaces: the cases of CO, NO and C-2 hydrocarbon surface species, *Catalysis Today* (Band 70), Nr. 1-3, Seite 3-13
- [95] Blyholder, G. (1964): Molecular Orbital View Of Chemisorbed Carbon Monoxide, *Journal of Physical Chemistry* (Band 68), Nr. 10, Seite 2772-&
- [96] Doyen, G. und Ertl, G. (1974): Theory Of Carbon-Monoxide Chemisorption On Transition-Metals, *Surface Science* (Band 43), Nr. 1, Seite 197-229
- [97] Aizawa, H. und Tsuneyuki, S. (1998): First-principles study of CO bonding to Pt(111): validity of the Blyholder model, *Surface Science* (Band 399), Nr. 2-3, Seite L364-L370
- [98] Bagus, P. S. und Pacchioni, G. (2008): On the origin of bonding and vibrational frequency shifts for CO adsorbed on neutral, cationic and anionic gold clusters - art. no. 012003, Torino, ITALY
- [99] Curulla, D.; Clotet, A.; Ricart, J. M. und Illas, F. (1999): Ab initio cluster model study of the chemisorption of CO on low-index platinum surfaces, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 103), Nr. 25, Seite 5246-5255
- [100] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C. und Weibel, E. (1982): Surface Studies By Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* (Band 49), Nr. 1, Seite 57-61
- [101] Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J. und Baro, A. M. (2007): WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments* (Band 78), Nr. 1, Seite 013705
- [102] Tersoff, J. und Hamann, D. R. (1985): Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review B* (Band 31), Nr. 2, Seite 805
- [103] Bardeen, J. (1961): Tunnelling From A Many-Particle Point Of View, *Physical Review Letters* (Band 6), Nr. 2, Seite 57-&
- [104] Benia, Hadj Mohamed (2008): Spatially resolved optical measurements on supported metal particles and oxide surfaces with the STM, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I
- [105] Chen, C. J. (1990): Origin Of Atomic Resolution On Metal-Surfaces In Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* (Band 65), Nr. 4, Seite 448-451
- [106] Hebenstreit, W.; Redinger, J.; Horozova, Z.; Schmid, M.; Podloucky, R. und Varga, P. (1999): Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations, *Surface Science* (Band 424), Nr. 2-3, Seite L321-L328

- [107] Fowler, R. H. und Nordheim, L. (1928): Electron emission in intense electric fields, Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (Band 119), Nr. 781, Seite 173-181
- [108] Kulawik, Maria (2006): Low-temperature scanning tunneling microscopy, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I
- [109] Skorodumova, N. V.; Simak, S. I.; Lundqvist, B. I.; Abrikosov, I. A. und Johansson, B. (2002): Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, Physical Review Letters (Band 89), Nr. 16, Seite 4
- [110] Ltd., Persistence of Vision Raytracer Pty. POV-Ray - Persistence of Vision Raytracing Software, <http://www.povray.org>
- [111] Nolan, M.; Grigoleit, S.; Sayle, D. C.; Parker, S. C. und Watson, G. W. (2005): Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria, Surface Science (Band 576), Nr. 1-3, Seite 217-229
- [112] Yang, Zongxian; Woo, Tom K.; Baudin, Micael und Hermansson, Kersti (2004): Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO₂ surfaces: A first-principles study, The Journal of Chemical Physics (Band 120), Nr. 16, Seite 7741-7749
- [113] Conesa, JoséC (1995): Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide, Surface Science (Band 339), Nr. 3, Seite 337-352
- [114] Tasker, P. W. (1979): Stability of Ionic-Crystal Surfaces, Journal of Physics C-Solid State Physics (Band 12), Nr. 22, Seite 4977-4984
- [115] Koelling, D. D.; Boring, A. M. und Wood, J. H. (1983): The Electronic-Structure of CeO₂ And PrO₂, Solid State Communications (Band 47), Nr. 4, Seite 227-232
- [116] Hermann, K. (1991-2009): BALSAC (Build and Analyze Lattice, Surfaces, And Clusters), Berlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
- [117] Ami, T.; Ishida, Y.; Nagasawa, N.; Machida, A. und Suzuki, M. (2001): Room-temperature epitaxial growth of CeO₂(001) thin films on Si(001) substrates by electron beam evaporation, Applied Physics Letters (Band 78), Nr. 10, Seite 1361-1363
- [118] Chikyow, T.; Bedair, S. M.; Tye, L. und Elmasry, N. A. (1994): Reaction and Regrowth Control of CeO₂ On Si(111) Surface For The Silicon-On-Insulator Structure, Applied Physics Letters (Band 65), Nr. 8, Seite 1030-1032
- [119] Furusawa, M.; Tashiro, J.; Sasaki, A.; Nakajima, K.; Takakura, M.; Chikyow, T.; Ahmet, P. und Yoshimoto, M. (2001): In situ analysis of the room-temperature epitaxial growth of CeO₂ ultrathin films on Si (111) by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy, Applied Physics Letters (Band 78), Nr. 13, Seite 1838-1840
- [120] Inoue, T.; Yamamoto, Y.; Koyama, S.; Suzuki, S. und Ueda, Y. (1990): Epitaxial-Growth of CeO₂ Layers on Silicon, Applied Physics Letters (Band 56), Nr. 14, Seite 1332-1333
- [121] Yaegashi, S.; Kurihara, T.; Hoshi, H. und Segawa, H. (1994): Epitaxial-Growth of CeO₂ Films on Si(111) by Sputtering, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers (Band 33), Nr. 1A, Seite 270-274
- [122] Norton, D. P.; Budai, J. D. und Chisholm, M. F. (2000): Hydrogen-assisted pulsed-laser deposition of (001)CeO₂ on (001) Ge, Applied Physics Letters (Band 76), Nr. 13, Seite 1677-1679
- [123] Tian, C. Y.; Du, Y. und Chan, S. W. (1997): Preparation and microstructural study of CeO₂ thin films, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films (Band 15), Nr. 1, Seite 85-92

- [124] Zaitsev, A. G.; Ockenfuss, G.; Guggi, D.; Wordenweber, R. und Kruger, U. (1997): Structural perfection of (001) CeO₂ thin films on (1102) sapphire, *Journal of Applied Physics* (Band 81), Nr. 7, Seite 3069-3072
- [125] Wang, R. P.; Zhou, Y. L.; Pan, S. H.; Zhang, H.; Guo, X. X.; Xiong, X. M.; Lu, H. B.; Zhen, Z. H. und Yang, G. Z. (1998): Structural characteristics of CeO₂ films grown on biaxially textured nickel (001), *Journal of Applied Physics* (Band 84), Nr. 4, Seite 1994-1997
- [126] Hardacre, C.; Roe, G. M. und Lambert, R. M. (1995): Structure, Composition and Thermal-Properties of Cerium Oxide-Films on Platinum(111), *Surface Science* (Band 326), Nr. 1-2, Seite 1-10
- [127] Schierbaum, K. D. (1998): Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS, *Surface Science* (Band 399), Nr. 1, Seite 29-38
- [128] Mullins, D. R.; Overbury, S. H. und Huntley, D. R. (1998): Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces, *Surface Science* (Band 409), Nr. 2, Seite 307-319
- [129] Xiao, W. D.; Guo, Q. L. und Wang, E. G. (2003): Transformation of CeO₂(111) to Ce₂O₃(0001) films, *Chemical Physics Letters* (Band 368), Nr. 5-6, Seite 527-531
- [130] Meinel, K.; Wolter, H.; Ammer, C.; Beckmann, A. und Neddermeyer, H. (1997): Adsorption stages of O on Ru(0001) studied by means of scanning tunnelling microscopy, *Journal of Physics-Condensed Matter* (Band 9), Nr. 22, Seite 4611-4619
- [131] Fuggle, J. C.; Madey, T. E.; Steinkilberg, M. und Menzel, D. (1975): Photoelectron Spectroscopic Studies of Adsorption of CO And Oxygen on Ru(001), *Surface Science* (Band 52), Nr. 3, Seite 521-541
- [132] Madey, T. E.; Engelhardt, H. A. und Menzel, D. (1975): Adsorption of Oxygen and Oxidation of CO on Ruthenium (001) Surface, *Surface Science* (Band 48), Nr. 2, Seite 304-328
- [133] Branda, M. M.; Loschen, C.; Neyman, K. M. und Illas, F. (2008): Atomic and Electronic Structure of Cerium Oxide Stepped Model Surfaces, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 45, Seite 17643-17651
- [134] Torbrugge, S.; Cranney, M. und Reichling, M. (2008): Morphology of step structures on CeO₂(111), *Applied Physics Letters* (Band 93), Nr. 7, Seite 3
- [135] Berndt, Richard und Gimzewski, James K. (1993): Isochromat spectroscopy of photons emitted from metal surfaces in an STM, *Annalen der Physik* (Band 505), Nr. 2, Seite 133-140
- [136] Binnig, G.; Frank, K. H.; Fuchs, H.; Garcia, N.; Reihl, B.; Rohrer, H.; Salvan, F. und Williams, A. R. (1985): Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States, *Physical Review Letters* (Band 55), Nr. 9, Seite 991
- [137] Neyman, K. M. und SOLANA, F. V. (2009): personal communication
- [138] Sayle, T. X. T.; Parker, S. C. und Catlow, C. R. A. (1994): The Role of Oxygen Vacancies on Ceria Surfaces in the Oxidation of Carbon-Monoxide, *Surface Science* (Band 316), Nr. 3, Seite 329-336
- [139] Nolan, M.; Parker, S. C. und Watson, G. W. (2005): The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria, *Surface Science* (Band 595), Nr. 1-3, Seite 223-232
- [140] Pfau, A. und Schierbaum, K. D. (1994): The Electronic-Structure of Stoichiometric and Reduced CeO₂ Surfaces - An XPS, UPS And HREELS Study, *Surface Science* (Band 321), Nr. 1-2, Seite 71-80

- [141] Romeo, M.; Bak, K.; Elfallah, J.; Lenormand, F. und Hilaire, L. (1993): XPS Study of the Reduction of Cerium Dioxide, Surface and Interface Analysis (Band 20), Nr. 6, Seite 508-512
- [142] Burroughs, P.; Hamnett, A.; Orchard, A. F. und Thornton, G. (1976): SATELLITE STRUCTURE IN X-RAY PHOTOELECTRON-SPECTRA OF SOME BINARY AND MIXED OXIDES OF LANTHANUM AND CERIUM, Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, Nr. 17, Seite 1686-1698
- [143] Kotani, A.; Jo, T. und Parlebas, J. C. (1988): Many-Body Effects in Core-Level Spectroscopy of Rare-Earth Compounds, Advances in Physics (Band 37), Nr. 1, Seite 37-85
- [144] Kotani, A.; Mizuta, H.; Jo, T. und Parlebas, J. C. (1985): Theory of Core Photoemission Spectra in CeO₂, Solid State Communications (Band 53), Nr. 9, Seite 805-810
- [145] Hoang, M.; Hughes, A. E. und Turney, T. W. (1993): An XPS Study of Ru-Promotion for CO/CeO₂ Fischer-Tropsch Catalysts, Applied Surface Science (Band 72), Nr. 1, Seite 55-65
- [146] Shelef, M.; Haack, L. P.; Soltis, R. E.; Devries, J. E. und Logothetis, E. M. (1992): An XPS Study of Interactions in Thin-Films Containing a Noble-Metal with Valence-Invariant and Reducible Oxides, Journal of Catalysis (Band 137), Nr. 1, Seite 114-126
- [147] Bagus, P. S.; Nelin, C.J.; Ilton, E. S.; Baron, M.; Abbott, H. L.; Primorac, E.; Kuhlenbeck, H.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H.-J. (2010): The Complex Core Level Spectra of CeO₂: An Analysis in Terms of Atomic and Charge Transfer Effects, Chemical Physics Letters (Band accepted)
- [148] Holgado, J. P.; Munuera, G.; Espinos, J. P. und Gonzalez-Elipe, A. R. (2000): XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers, Applied Surface Science (Band 158), Nr. 1-2, Seite 164-171
- [149] Naya, K.; Ishikawa, R. und Fukui, K. (2009): Oxygen-Vacancy-Stabilized Positively Charged Au Nanoparticles on CeO₂(111) Studied by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry C (Band 113), Nr. 24, Seite 10726-10730
- [150] Mullins, D. R.; Robbins, M. D. und Zhou, J. (2006): Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide, Surface Science (Band 600), Nr. 7, Seite 1547-1558
- [151] Zhang, F.; Wang, P.; Koberstein, J.; Khalid, S. und Chan, S. W. (2004): Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy, Surface Science (Band 563), Nr. 1-3, Seite 74-82
- [152] Preisler, E. J.; Marsh, O. J.; Beach, R. A. und McGill, T. C. (2001): Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy, Orlando, Florida
- [153] Khomenko, V. M. und Langer, K. (2005): Carbon oxides in cordierite channels: Determination of CO₂ isotopic species and CO by single crystal IR spectroscopy, American Mineralogist (Band 90), Nr. 11-12, Seite 1913-1917
- [154] Bulanin, K. M.; Lavalley, J. C.; Lamotte, J.; Mariey, L.; Tsyganenko, N. M. und Tsyganenko, A. A. (1998): Infrared study of ozone adsorption on CeO₂, Journal of Physical Chemistry B (Band 102), Nr. 35, Seite 6809-6816

- [155] Binet, C.; Daturi, M. und Lavalley, J. C. (1999): IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catalysis Today* (Band 50), Nr. 2, Seite 207-225
- [156] Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K. und Onishi, T. (1989): Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide Adsorption on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .1. Formation of Carbonate Species on Dehydroxylated CeO₂ at Room-Temperature, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* (Band 85), Seite 929-943
- [157] Yang, Z. X.; Woo, T. K. und Hermansson, K. (2004): Strong and weak adsorption of CO on CeO₂ surfaces from first principles calculations, *Chemical Physics Letters* (Band 396), Nr. 4-6, Seite 384-392
- [158] Huang, M. und Fabris, S. (2008): CO adsorption and oxidation on ceria surfaces from DFT+U calculations, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 23, Seite 8643-8648
- [159] Muller, C.; Paulus, B. und Hermansson, K. (2009): Ab initio calculations of CO physisorption on ceria(111), *Surface Science* (Band 603), Nr. 16, Seite 2619-2623
- [160] Nolan, M. und Watson, G. W. (2006): The surface dependence of CO adsorption on ceria, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 110), Nr. 33, Seite 16600-16606
- [161] Bozonverduraz, F. und Bensalem, A. (1994): IR Studies of Cerium Dioxide - Influence of Impurities and Defects, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* (Band 90), Nr. 4, Seite 653-657
- [162] Zaki, M. I.; Vielhaber, B. und Knozinger, H. (1986): Low-Temperature CO Adsorption and State of Molybdena Supported on Alumina, Titania, Ceria, and Zirconia - an Infrared Spectroscopic Investigation, *Journal of Physical Chemistry* (Band 90), Nr. 14, Seite 3176-3183
- [163] Mullins, D. R. und Overbury, S. H. (1999): CO dissociation on Rh deposited on reduced cerium oxide thin films, *Journal of Catalysis* (Band 188), Nr. 2, Seite 340-345
- [164] Tabakova, T.; Boccuzzi, F. B.; Manzoli, M. und Andreeva, D. (2003): FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst, *Applied Catalysis a-General* (Band 252), Nr. 2, Seite 385-397
- [165] Weissenrieder, J.; Kaya, S.; Lu, J. L.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J.; Sierka, M.; Todorova, T. K. und Sauer, J. (2005): Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate: A two-dimensional network of SiO₄ tetrahedra, *Physical Review Letters* (Band 95), Nr. 7, Seite 4
- [166] He, J. W.; Xu, X.; Corneille, J. S. und Goodman, D. W. (1992): X-ray photoelectron spectroscopic characterization of ultra-thin silicon oxide films on a Mo(100) surface, *Surface Science* (Band 279), Nr. 1-2, Seite 119-126
- [167] Chen, M. S.; Santra, A. K. und Goodman, D. W. (2004): Structure of thin SiO₂ films grown on Mo(112), *Physical Review B* (Band 69), Nr. 15, Seite 7
- [168] Schroeder, T.; Adelt, M.; Richter, B.; Naschitzki, M.; Bäumer, M. und Freund, H. J. (2000): Epitaxial Growth of SiO₂ on Mo(112), *Surface Review & Letters* (Band 7), Nr. 1/2, Seite 7
- [169] Schroeder, T.; Giorgi, J. B.; Baumer, M. und Freund, H. J. (2002): Morphological and electronic properties of ultrathin crystalline silica epilayers on a Mo(112) substrate, *Physical Review B* (Band 66), Nr. 16, Seite 11

- [170] Chen, M. S. und Goodman, D. W. (2006): The structure of monolayer SiO₂ on Mo(112): A 2-D [Si-O-Si] network or isolated [SiO₄] units?, *Surface Science* (Band 600), Nr. 19, Seite L255-L259
- [171] Wendt, S.; Ozensoy, E.; Wei, T.; Frerichs, M.; Cai, Y.; Chen, M. S. und Goodman, D. W. (2005): Electronic and vibrational properties of ultrathin SiO₂ films grown on Mo(112), *Physical Review B* (Band 72), Nr. 11, Seite 9
- [172] Giordano, L.; Ricci, D.; Pacchioni, G. und Ugliengo, P. (2005): Structure and vibrational spectra of crystalline SiO₂ ultra-thin films on Mo(112), *Surface Science* (Band 584), Nr. 2-3, Seite 225-236
- [173] Sierka, M.; Todorova, T. K.; Kaya, S.; Stacchiola, D.; Weissenrieder, J.; Lu, J.; Gao, H.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. und Sauer, J. (2006): Interplay between theory and experiment in the quest for silica with reduced dimensionality grown on a Mo(112) surface, *Chemical Physics Letters* (Band 424), Nr. 1-3, Seite 115-119
- [174] Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Lu, J. L.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2006): Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate: A combined experimental and theoretical study (vol 73, pg 165414, 2006), *Physical Review B* (Band 73), Nr. 24, Seite -
- [175] Seifert, J.; Blauth, D. und Winter, H. (2009): Evidence for 2D-Network Structure of Monolayer Silica Film on Mo(112), *Physical Review Letters* (Band 103), Nr. 1, Seite 4
- [176] Seifert, J. und Winter, H. (2009): Structure of monolayer silica on Mo(112) investigated by rainbow scattering under axial surface channeling, *Surface Science* (Band 603), Nr. 17, Seite L109-L112
- [177] Sierka, M. (2008): private communication
- [178] Freund, Hans-Joachim (2007): Metal-supported ultrathin oxide film systems as designable catalysts and catalyst supports, *Surface Science* (Band 601), Nr. 6, Seite 1438-1442
- [179] Kulawik, M.; Nilius, N. und Freund, H. J. (2006): Influence of the metal substrate on the adsorption properties of thin oxide layers: Au atoms on a thin alumina film on NiAl(110), *Physical Review Letters* (Band 96), Nr. 3, Seite 4
- [180] Nilius, N.; Rienks, E. D. L.; Rust, H. P. und Freund, H. J. (2005): Self-organization of gold atoms on a polar FeO(111) surface, *Physical Review Letters* (Band 95), Nr. 6, Seite 4
- [181] Sterrer, M.; Risse, T.; Pozzoni, U. M.; Giordano, L.; Heyde, M.; Rust, H. P.; Pacchioni, G. und Freund, H. J. (2007): Control of the charge state of metal atoms on thin MgO films, *Physical Review Letters* (Band 98), Nr. 9, Seite 4
- [182] Lu, J. L.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2006): Low temperature CO induced growth of Pd supported on a monolayer silica film, *Surface Science* (Band 600), Nr. 12, Seite L153-L157
- [183] Lu, J. L.; Weissenrieder, J.; Kaya, S.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2007): Structure, thermal stability, and CO adsorption properties of Pd nanoparticles supported on an ultra-thin SiO₂ film, *Surface Review and Letters* (Band 14), Nr. 5, Seite 927-934
- [184] Min, B. K.; Santra, A. K. und Goodman, D. W. (2003): Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study, *Catalysis Today* (Band 85), Nr. 2-4, Seite 113-124
- [185] Ozensoy, E.; Min, B. K.; Santra, A. K. und Goodman, D. W. (2004): CO dissociation at elevated pressures on supported Pd nanoclusters, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 108), Nr. 14, Seite 4351-4357

- [186] Gross, E.; Asscher, M.; Lundwall, M. und Goodman, D. W. (2007): Gold nanoclusters deposited on SiO₂ via water as buffer layer: CO-IRAS and TPD characterization, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 111), Nr. 44, Seite 16197-16201
- [187] Min, B. K.; Wallace, W. T. und Goodman, D. W. (2004): Synthesis of a sinter-resistant, mixed-oxide support for an nanoclusters, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 108), Nr. 38, Seite 14609-14615
- [188] Wallace, W. T.; Min, B. K. und Goodman, D. W. (2004): The stabilization of supported gold clusters by surface defects, Merida, Venezuela
- [189] Chen, M. S. und Goodman, D. W. (2005): An investigation of the TiO_x-SiO₂/Mo(112) interface, *Surface Science* (Band 574), Nr. 2-3, Seite 259-268
- [190] Kim, Y. D.; Wei, T.; Wendt, S. und Goodman, D. W. (2003): Ag adsorption on various silica thin films, *Langmuir* (Band 19), Nr. 19, Seite 7929-7932
- [191] Kirk, C. T. (1988): Quantitative-Analysis of the Effect of Disorder-Induced Mode-Coupling on Infrared-Absorption in Silica, *Physical Review B* (Band 38), Nr. 2, Seite 1255-1273
- [192] Queeney, K. T.; Weldon, M. K.; Chang, J. P.; Chabal, Y. J.; Gurevich, A. B.; Sapjeta, J. und Opila, R. L. (2000): Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon, *Journal of Applied Physics* (Band 87), Nr. 3, Seite 1322-1330
- [193] Giordano, L.; Del Vitto, A. und Pacchioni, G. (2006): Au and Pd atoms adsorbed on pure and Ti-doped SiO₂/Mo(112) films, *Journal of Chemical Physics* (Band 124), Nr. 3, Seite 7
- [194] Bera, P. und Hegde, M. S. (2002): Characterization and catalytic properties of combustion synthesized Au/CeO₂ catalyst, *Catalysis Letters* (Band 79), Nr. 1-4, Seite 75-81
- [195] Valenzuela, R. X.; Bueno, G.; Solbes, A.; Sapiña, F.; Martínez, E. und Cortés Corberán, V. (2001): Nanostructured ceria-based catalysts for oxydehydrogenation of ethane with CO₂, *Topics in Catalysis* (Band 15), Nr. 2, Seite 181-188
- [196] Tsunekawa, S.; Fukuda, T. und Kasuya, A. (2000): X-ray photoelectron spectroscopy of monodisperse CeO₂-x nanoparticles, *Surface Science* (Band 457), Nr. 3, Seite L437-L440
- [197] Wang, A. Q.; Panchaietch, P.; Wallace, R. M. und Golden, T. D. (2003): X-ray photoelectron spectroscopy study of electrodeposited nanostructured CeO₂ films, *Journal of Vacuum Science & Technology B* (Band 21), Nr. 3, Seite 1169-1175
- [198] Loschen, C.; Bromley, S. T.; Neyman, K. M. und Illas, F. (2007): Understanding ceria nanoparticles from first-principles calculations, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 111), Nr. 28, Seite 10142-10145
- [199] Wang, Z. L. und Feng, X. D. (2003): Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 107), Nr. 49, Seite 13563-13566
- [200] Kaneko, K.; Inoke, K.; Freitag, B.; Hungria, A. B.; Midgley, P. A.; Hansen, T. W.; Zhang, J.; Ohara, S. und Adschiri, T. (2007): Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis, *Nano Letters* (Band 7), Nr. 2, Seite 421-425
- [201] Cooper, John W. (1962): Photoionization from Outer Atomic Subshells. A Model Study, *Physical Review* (Band 128), Nr. 2, Seite 681
- [202] Yeh, J. J. und Lindau, I. (1985): Atomic Subshell Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (Band 32), Nr. 1, Seite 1-155

- [203] Molodtsov, S. L.; Halilov, S. V.; Servedio, V. D. P.; Schneider, W.; Danzenbacher, S.; Hinarejos, J. J.; Richter, M. und Laubschat, C. (2000): Cooper minima in the photoemission spectra of solids, *Physical Review Letters* (Band 85), Nr. 19, Seite 4184-4187
- [204] Rossi, G.; Lindau, I.; Braicovich, L. und Abbati, I. (1983): Cooper-minimum effects in the photoionization cross sections of 4d and 5d electrons in solid compounds, *Physical Review B* (Band 28), Nr. 6, Seite 3031
- [205] Palmer, J. S.; Sivaramakrishnan, S.; Waggoner, P. S. und Weaver, J. H. (2008): Particle aggregation on dewetting solid water films, *Surface Science* (Band 602), Nr. 13, Seite 2278-2283
- [206] Aubert, Maryline, F-17540 Angliers, FR;; Birchem, Thierry, F-75116 Paris, FR; und Blanchard, Gilbert, F-60330 Lagny-le-Sec, FR (2002): Zusammensetzung aus Ceriumoxid und Zirkoniumoxid, Verfahren zur Herstellung und Verwendung in Katalyse, DE69710067T2
- [207] Frank, Martin; Wolter, Kai; Magg, Norbert; Heemeier, Michael; Kühnemuth, Ralf; Bäumer, Marcus und Freund, Hans-Joachim (2001): Phonons of clean and metal-modified oxide films: an infrared and HREELS study, *Surface Science* (Band 492), Nr. 3, Seite 270-284
- [208] Wang, Z. L. (2000): Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 104), Nr. 6, Seite 1153-1175
- [209] Hailstone, R. K.; DiFrancesco, A. G.; Leong, J. G.; Allston, T. D. und Reed, K. J. (2009): A Study of Lattice Expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 34, Seite 15155-15159
- [210] Ueda, A. und Haruta, M. (1999): Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide, and hydrocarbons over gold catalysts, *Gold Bulletin* (Band 32), Nr. 1, Seite 3-+
- [211] Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A. und Wells, P. B. (1973): Hydrogenation over Supported Gold Catalysts, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, Nr. 13, Seite 444-445
- [212] Liu, X. Y.; Xu, B. J.; Haubrich, J.; Madix, R. J. und Friend, C. M. (2009): Surface-Mediated Self-Coupling of Ethanol on Gold, *Journal of the American Chemical Society* (Band 131), Nr. 16, Seite 5757-+
- [213] Xu, B. J.; Liu, X. Y.; Haubrich, J.; Madix, R. J. und Friend, C. M. (2009): Selectivity Control in Gold-Mediated Esterification of Methanol, *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 48), Nr. 23, Seite 4206-4209
- [214] Miller, J. T.; Kropf, A. J.; Zha, Y.; Regalbuto, J. R.; Delannoy, L.; Louis, C.; Bus, E. und van Bokhoven, J. A. (2006): The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts, *Journal of Catalysis* (Band 240), Nr. 2, Seite 222-234
- [215] Valden, M.; Lai, X. und Goodman, D. W. (1998): Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, *Science* (Band 281), Nr. 5383, Seite 1647-1650
- [216] Shibata, N.; Goto, A.; Matsunaga, K.; Mizoguchi, T.; Findlay, S. D.; Yamamoto, T. und Ikuhara, Y. (2009): Interface Structures of Gold Nanoparticles on TiO₂ (110), *Physical Review Letters* (Band 102), Nr. 13, Seite 4

- [217] Rodriguez, J. A.; Ma, S.; Liu, P.; Hrbek, J.; Evans, J. und Perez, M. (2007): Activity of CeOx and TiOx nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction, *Science* (Band 318), Nr. 5857, Seite 1757-1760
- [218] Min, B. K.; Alemozafar, A. R.; Pinnaduwege, D.; Deng, X. und Friend, C. M. (2006): Efficient CO oxidation at low temperature on Au(111), *Journal of Physical Chemistry B* (Band 110), Nr. 40, Seite 19833-19838
- [219] Xu, C. X.; Su, J. X.; Xu, X. H.; Liu, P. P.; Zhao, H. J.; Tian, F. und Ding, Y. (2007): Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold, *Journal of the American Chemical Society* (Band 129), Nr. 1, Seite 42-43
- [220] Wittstock, A.; Zielasek, V.; Biener, J.; Friend, C. M. und Baumer, M. Nanoporous Gold Catalysts for Selective Gas-Phase Oxidative Coupling of Methanol at Low Temperature, *Science* (Band 327), Nr. 5963, Seite 319-322
- [221] Concepcion, P.; Carrettin, S. und Corma, A. (2006): Stabilization of cationic gold species on Au/CeO2 catalysts under working conditions, *Applied Catalysis a-General* (Band 307), Nr. 1, Seite 42-45
- [222] Venezia, A. M.; Pantaleo, G.; Longo, A.; Di Carlo, G.; Casaletto, M. P.; Liotta, F. L. und Deganello, G. (2005): Relationship between structure and CO oxidation activity of ceria-supported gold catalysts, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 109), Nr. 7, Seite 2821-2827
- [223] Guzman, J.; Carrettin, S. und Corma, A. (2005): Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO2, *Journal of the American Chemical Society* (Band 127), Nr. 10, Seite 3286-3287
- [224] Hernandez, N. C.; Grau-Crespo, R.; de Leeuw, N. H. und Sanz, J. F. (2009): Electronic charge transfer between ceria surfaces and gold adatoms: a GGA plus U investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics* (Band 11), Nr. 26, Seite 5246-5252
- [225] Liu, Z. P.; Jenkins, S. J. und King, D. A. (2005): Origin and activity of oxidized gold in water-gas-shift catalysis, *Physical Review Letters* (Band 94), Nr. 19, Seite 4
- [226] Camellone, M. F. und Fabris, S. (2009): Reaction Mechanisms for the CO Oxidation on Au/CeO2 Catalysts: Activity of Substitutional Au3+/Au+ Cations and Deactivation of Supported Au+ Adatoms, *Journal of the American Chemical Society* (Band 131), Nr. 30, Seite 10473-10483
- [227] Castellani, N. J.; Branda, M. A.; Neyman, K. M. und Illas, F. (2009): Density Functional Theory Study of the Adsorption of Au Atom on Cerium Oxide: Effect of Low-Coordinated Surface Sites, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 12, Seite 4948-4954
- [228] Branda, M. M.; Castellani, N. J.; Grau-Crespo, R.; de Leeuw, N. H.; Hernandez, N. C.; Sanz, J. F.; Neyman, K. M. und Illas, F. (2009): On the difficulties of present theoretical models to predict the oxidation state of atomic Au adsorbed on regular sites of CeO2(111), *Journal of Chemical Physics* (Band 131), Nr. 9, Seite 11
- [229] Shapovalov, V. und Metiu, H. (2007): Catalysis by doped oxides: CO oxidation by AuxCe1-xO2, *Journal of Catalysis* (Band 245), Nr. 1, Seite 205-214
- [230] Skoda, M.; Cabala, M.; Matolinova, I.; Skala, T.; Veltruska, K. und Matolin, V. (2009): A photoemission study of the ceria and Au-doped ceria/Cu(111) interfaces, *Vacuum* (Band 84), Nr. 1, Seite 8-12
- [231] Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, S. K. und Freund, H. (2004): Surface chemistry of catalysis by gold, *Gold Bulletin* (Band 37), Nr. 1-2, Seite 72-+

- [232] Manzoli, M.; Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Vindigni, F.; Deng, W. L. und Flytzani-Stephanopoulos, M. (2007): Spectroscopic features and reactivity of CO adsorbed on different Au/CeO₂ catalysts, *Journal of Catalysis* (Band 245), Nr. 2, Seite 308-315
- [233] Risse, T.; Shaikhutdinov, S.; Nilius, N.; Sterrer, M. und Freund, H. J. (2008): Gold supported on thin oxide films: From single atoms to nanoparticles, *Accounts of Chemical Research* (Band 41), Nr. 8, Seite 949-956
- [234] Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Becker, O. S.; Fabrizioli, P. und Baiker, A. (1999): Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation, *Journal of Catalysis* (Band 186), Nr. 2, Seite 458-469
- [235] Sterrer, M.; Yulikov, M.; Risse, T.; Freund, H. J.; Carrasco, J.; Illas, F.; Di Valentin, C.; Giordano, L. und Pacchioni, G. (2006): When the reporter induces the effect: Unusual IR spectra of CO on Au-1/MgO(001)/Mo(001), *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 45), Nr. 16, Seite 2633-2635
- [236] Park, E. D. und Lee, J. S. (1999): Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts, *Journal of Catalysis* (Band 186), Nr. 1, Seite 1-11
- [237] Mason, M. G. (1983): Electronic-Structure of Supported Small Metal-Clusters, *Physical Review B* (Band 27), Nr. 2, Seite 748-762
- [238] Bagus, P. S.; Brundle, C. R.; Pacchioni, G. und Parmigiani, F. (1993): Mechanisms Responsible for the Shifts of Core-Level Binding-Energies between Surface and Bulk Atoms of Metals, *Surface Science Reports* (Band 19), Nr. 3-6, Seite 265-283
- [239] Minati, L.; Speranza, G.; Calliari, L.; Micheli, V.; Baranov, A. und Fanchenko, S. (2008): The influence of metal nanoparticle size distribution in photoelectron spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry A* (Band 112), Nr. 34, Seite 7856-7861
- [240] Zhang, C. J.; Michaelides, A.; King, D. A. und Jenkins, S. J. (2009): Anchoring Sites for Initial Au Nucleation on CeO₂{111}: O Vacancy versus Ce Vacancy, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 16, Seite 6411-6417
- [241] Lu, J. L.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2007): Gold supported on well-ordered ceria films: nucleation, growth and morphology in CO oxidation reaction, *Catalysis Letters* (Band 114), Nr. 1-2, Seite 8-16
- [242] Weststrate, C. J.; Westerstrom, R.; Lundgren, E.; Mikkelsen, A. und Andersen, J. N. (2009): Influence of Oxygen Vacancies on the Properties of Ceria-Supported Gold, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 2, Seite 724-728
- [243] Weststrate, C. J.; Resta, A.; Westerstrom, R.; Lundgren, E.; Mikkelsen, A. und Andersen, J. N. (2008): CO adsorption on a Au/CeO₂ (111) model catalyst, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 17, Seite 6900-6906
- [244] Cox, D. M.; Eberhardt, W.; Fayet, P.; Fu, Z.; Kessler, B.; Sherwood, R. D.; Sondericker, D. und Kaldor, A. (1991): Electronic-Structure of Deposited Monosized Metal-Clusters, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* (Band 20), Nr. 1-4, Seite 385-386
- [245] Luo, K.; Kim, D. Y. und Goodman, D. W. (2001): The nucleation and growth of gold on silica, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* (Band 167), Nr. 1-2, Seite 191-198
- [246] Chretien, S. und Metiu, H. (2006): Density functional study of the CO oxidation on a doped rutile TiO₂(110): Effect of ionic Au in catalysis, *Catalysis Letters* (Band 107), Nr. 3-4, Seite 143-147
- [247] Ganduglia-Pirovano, Maria Veronica; Popa, Cristina; Sauer, Joachim; Abbott, Heather; Uhl, Alexander; Baron, Martin; Stacchiola, Dario; Bondarchuk, Oleksandr;

- Shaikhutdinov, Shamil und Freund, Hans-Joachim (2010): Role of ceria in oxidative dehydrogenation on supported vanadia catalysts, *J Am Chem Soc* (Band 132), Nr. 7, Seite 2345-9
- [248] Guimond, S.; Gobke, D.; Romanyshyn, Y.; Sturm, J. M.; Naschitzki, M.; Kuhlénbeck, H. und Freund, H. J. (2008): Growth and characterization of ultrathin V₂O₅ (y approximate to 5) films on Au(111), *Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 32, Seite 12363-12373
- [249] Martínez-Huerta, M. V.; Coronado, J. M.; Fernández-García, M.; Iglesias-Juez, A.; Deo, G.; Fierro, J. L. G. und Bañares, M. A. (2004): Nature of the vanadia-ceria interface in V⁵⁺/CeO₂ catalysts and its relevance for the solid-state reaction toward CeVO₄ and catalytic properties, *Journal of Catalysis* (Band 225), Nr. 1, Seite 240-248
- [250] Guimond, S.; Abu Haija, M.; Kaya, S.; Lu, J.; Weissenrieder, J.; Shaikhutdinov, S.; Kuhlénbeck, H.; Freund, H. J.; Döbler, J. und Sauer, J. (2006): Vanadium oxide surfaces and supported vanadium oxide nanoparticles, *Topics in Catalysis* (Band 38), Nr. 1, Seite 117-125
- [251] Popa, C.; Ganduglia-Pirovano, M. V. und Sauer, J. (2009), unpublished results
- [252] Haija, M. Abu; Guimond, S.; Romanyshyn, Y.; Uhl, A.; Kuhlénbeck, H.; Todorova, T. K.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Döbler, J.; Sauer, J. und Freund, H. J. (2006): Low temperature adsorption of oxygen on reduced V₂O₃(0 0 0 1) surfaces, *Surface Science* (Band 600), Nr. 7, Seite 1497-1503
- [253] Brázdová, Veronika; Ganduglia-Pirovano, M. Verónica und Sauer, Joachim (2004): Periodic density functional study on structural and vibrational properties of vanadium oxide aggregates, *Physical Review B* (Band 69), Nr. 16, Seite 165420
- [254] Sturm, J. M.; Gobke, D.; Kuhlénbeck, H.; Döbler, J.; Reinhardt, U.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. und Freund, H. J. (2009): Partial oxidation of methanol on well-ordered V₂O₅(001)/Au(111) thin films, *Physical Chemistry Chemical Physics* (Band 11), Nr. 17, Seite 3290-3299
- [255] Berner, C. V. und Eggers, D. F. (1964): Infrared Spectrum of Carbon Dioxide Enriched in Oxygen-18, *Journal of Chemical Physics* (Band 40), Nr. 4, Seite 990-&
- [256] Binet, C.; Badri, A.; Boutonnetkizling, M. und Lavalley, J. C. (1994): FTIR Study of Carbon-Monoxide Adsorption on Ceria - CO₂(2-) Carbonite Dianion Adsorbed Species, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* (Band 90), Nr. 7, Seite 1023-1028
- [257] Swanson, M.; Pushkarev, V. V.; Kovalchuk, V. I. und d'Itri, J. L. (2007): The dynamic surface chemistry during the interaction of CO with ceria captured by Raman spectroscopy, *Catalysis Letters* (Band 116), Nr. 1-2, Seite 41-45
- [258] Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K. und Onishi, T. (1991): CO Disproportionation at mild Temperatures over partially reduced Cerium Oxide, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, Nr. 6, Seite 410-411
- [259] Alam, M. K.; Ahmed, F.; Nakamura, K.; Suzuki, A.; Sahnoun, R.; Tsuboi, H.; Koyama, M.; Hatakeyama, N.; Endou, A.; Takaba, H.; Del Carpio, C. A.; Kubo, M. und Miyamoto, A. (2009): Study of Carbon Monoxide Oxidation on CeO₂(111) Using Ultra Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 113), Nr. 18, Seite 7723-7727
- [260] Epling, W. S.; Peden, C. H. F.; Henderson, M. A. und Diebold, U. (1998): Evidence for oxygen adatoms on TiO₂(110) resulting from O₂ dissociation at vacancy sites, *Surface Science* (Band 412-13), Seite 333-343

- [261] Jiang, S. Y.; Teng, B. T.; Yuan, J. H.; Guo, X. W. und Luo, M. F. (2009): Adsorption and Oxidation of CO over CeO₂(111) Surface, *Acta Physico-Chimica Sinica* (Band 25), Nr. 8, Seite 1629-1634
- [262] Marechal, Y. (1991): Infrared-Spectra of Water .1. Effect of Temperature and of H/D Isotopic Dilution, *Journal of Chemical Physics* (Band 95), Nr. 8, Seite 5565-5573
- [263] Max, Jean-Joseph und Chapados, Camille (2009): Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H₂O and D₂O spectra from 6000 to 0 cm⁻¹, *J Chem Phys* (Band 131), Nr. 18, Seite 184505
- [264] Rowland, B.; Fisher, M. und Devlin, J. P. (1991): Probing Icy Surfaces with the Dangling-OH-Mode Absorption - Large Ice Clusters and Microporous Amorphous Ice, *Journal of Chemical Physics* (Band 95), Nr. 2, Seite 1378-1384
- [265] Horn, A. B.; Chesters, M. A.; McCoustra, M. R. S. und Sodeau, J. R. (1992): Adsorption of Stratospherically Important Molecules on Thin D₂O Ice Films Using Reflection Absorption Infrared-Spectroscopy, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* (Band 88), Nr. 7, Seite 1077-1078
- [266] Kundakovic, L.; Mullins, D. R. und Overbury, S. H. (2000): Adsorption and reaction of H₂O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO_x(111) surfaces, *Surface Science* (Band 457), Nr. 1-2, Seite 51-62
- [267] Padeste, C.; Cant, N. W. und Trimm, D. L. (1993): The Influence of Water on the Reduction and Reoxidation of Ceria, *Catalysis Letters* (Band 18), Nr. 3, Seite 305-316
- [268] Henderson, M. A. (1996): Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO₂ single-crystal surfaces, *Langmuir* (Band 12), Nr. 21, Seite 5093-5098
- [269] Torbrugge, S.; Reichling, M.; Ishiyama, A.; Morita, S. und Custance, O. (2007): Evidence of subsurface oxygen vacancy ordering on reduced CeO₂(111), *Physical Review Letters* (Band 99), Nr. 5, Seite 4
- [270] Esch, F.; Fabris, S.; Zhou, L.; Montini, T.; Africh, C.; Fornasiero, P.; Comelli, G. und Rosei, R. (2005): Electron localization determines defect formation on ceria substrates, *Science* (Band 309), Nr. 5735, Seite 752-755

Publikationsliste

11. The Role of Ceria in Oxidative Dehydrogenation on Supported Vanadia Catalysts
Ganduglia-Pirovano, MV; Popa, C; Sauer, J; Abbott, HL; Uhl, A; Baron, M; Stacchiola, D; Bondarchuk, O; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 132 (2010) 2345-2349

10. Relating Methanol Oxidation to the Structure of Ceria-Supported Vanadia Monolayer Catalysts
Abbott, HL; Uhl, A; Baron, M; Lei, Y; Meyer, RJ; Stacchiola, D; Bondarchuk, O; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ
JOURNAL OF CATALYSIS (2010) im Druck

9. The Complex Core Level Spectra of CeO₂: An Analysis in Terms of Atomic and Charge Transfer Effects
Bagus, PS; Nelin, CJ; Ilton, ES; Baron, M; Abbott, HL; Primorac, E; Kuhlbeck, H; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ
CHEMICAL PHYSICS LETTERS 487 (2010) 237-240

8. Resolving the Atomic Structure of Vanadia Monolayer Catalysts: Monomers, Trimers and Oligomers on Ceria
Baron, M; Abbott, H; Bondarchuk, O; Stacchiola, D; Uhl, A; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ; Popa, C; Ganduglia-Pirovano, MV; Sauer, J
ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION 121 (2009) 8150-8153

7. Interaction of Gold with Cerium Oxide Supports: CeO₂(111) Thin Films vs CeO_x Nanoparticles
Baron, M; Bondarchuk, O; Stacchiola, D; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 113 (2009) 6042-6049

6. Adsorption of Au and Pd atoms on thin SiO₂ films: The role of atomic structure
Baron, M; Stacchiola, D; Ulrich, S; Nilius, N; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ; Martinez, U; Giordano, L; Pacchioni, G
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 112 (2008) 3405-3409

5. Growth of stoichiometric subnanometer silica films
Stacchiola, DJ; Baron, M; Kaya, S; Weissenrieder, J; Shaikhutdinov, S; Freund, HJ
APPLIED PHYSICS LETTERS 92 (2008) 011911

4. On the geometrical and electronic structure of an ultra-thin crystalline silica film grown on Mo(112)
Kaya, S; Baron, M; Stacchiola, D; Weissenrieder, J; Shaikhutdinov, S; Todorova, TK; Sierka, M; Sauer, J; Freund, HJ
SURFACE SCIENCE 601 (2007) 4849-4861

3. Studies on scattering of fast H and He atoms from Fe films grown on Cu(001)
Baron, M; Bernhard, T; Gruyters, M; Winter, H
SURFACE SCIENCE 600 (2006) 3924-3927

2. Structure and magnetism of bcc(110)-like Fe films grown on Cu(001) via ion beam triangulation and spin-polarized electron capture
Bernhard, T; Baron, M; Gruyters, M; Winter, H
SURFACE SCIENCE 600 (2006) 1877-1883

1. Surface structure of ultrathin Fe films on Cu(001) revisited
Bernhard, T; Baron, M; Gruyters, M; Winter, H
PHYSICAL REVIEW LETTERS 95 (2005) 087601

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund danke ich für die interessante Themenstellung und das entgegengebrachte Vertrauen, das Forschungsprojekt in seiner Abteilung an der MEGA-Maschine bearbeiten zu können.

Für die Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten und im Rahmen von Forschungsseminaren an der Humboldt-Universität zu Berlin vorzustellen, möchte ich Prof. Dr. Helmut Winter meinen Dank aussprechen.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Marcus Bäumer, dass er sich kurzfristig dafür bereit erklärt hat meine Dissertation zu begutachten.

Dr. Shamil Shaikhutdinov danke ich für die wertvollen Anregungen und Diskussionen. Die Betreuung, in der das richtige Maß an Eigenverantwortung gefunden wurde, ermöglichte die freie Entfaltung eigener Ideen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Kuhlenbeck, der sein umfassendes Wissen gerne in freundlichen Gesprächen teilte und durch seinen trockenen Humor die anstrengenden Nachtschichten beim BESSY verkürzte. Danken möchte ich auch seiner gesamten Arbeitsgruppe für die wertvolle Hilfe während der Messzeiten beim BESSY.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit danke ich Prof. Joachim Sauer, Prof. Gianfranco Pacchioni sowie Prof. Paul S. Bagus und ihren Arbeitsgruppen.

Ich bin dankbar für die freundliche, von Hilfsbereitschaft gekennzeichnete Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe Struktur & Reaktivität. Insbesondere danke ich Dr. Olexandr Bondarchuk, Dr. Dario Stacchiola und Dr. Sarp Kaya, die mir „im Kampf“ mit der MEGA-Maschine beiseite standen. Für die erfolgreiche Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Heather Abbott und Alexander Uhl. Für die technische Unterstützung danke ich Matthias Naschitzki und Uwe Härtel. Meinen „Nachfolgern“ Dr. Daniel Löffler und Dr. John Ulrich wünsche ich viel Erfolg und das nötige Quentchen Glück im Umgang mit der Messapparatur.

Ich erinnere mich gerne an die gemeinsamen Mahlzeiten mit Dr. Dario Stacchiola, Dr. Hadj Mohamed Benia und Dr. Sarp Kaya, bei denen Diskussionen auch weitab von Chemie oder Physik die Gedanken anregten. Nachdem diese das Institut verlassen hatten, wurde ich herzlich in das „Mensakollektiv“ der anderen Kollegen aufgenommen.

Ich danke auch meinem Mitstreiter Daniel Göbke und Dr. Matthew Brown für die angenehme Büroatmosphäre.

Hiermit möchte ich mich bei allen Kollegen und Mitarbeitern der Abteilung und des Instituts bedanken, die mir das Arbeiten in angenehmer Umgebung ermöglichten.

Ich danke der International Max-Planck Research School (IMPRS) für die finanzielle Unterstützung und das Angebot von Seminaren und Kursen.

Meine Eltern sorgten für eine glückliche Kindheit und ermöglichten mir das Physikstudium. Sie unterstützen mich in allen Lebenslagen. Für ihren Beistand bin ich ihnen sehr dankbar.

Mein größter Dank geht an meine kleine Familie, die durch ihre bedingungslose Liebe mein Leben so glücklich macht:

Heike und Nathan, ich liebe Euch!

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Berlin, den __. __. 2010